

# **Dlouhodobé měření optických a elektrických vlastností polyanilových vzorků**

Long-term Measuring of the Optical and Electrical Properties of the Polyaniline Samples

Bc. Radim Vích

Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Jan Látal, Ph.D.

Ostrava, 2021

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá dlouhodobým studiem optických a elektrických vlastností vzorků s nanosenou vrstvou polyanilinu. Tyto vzorky připravila doc. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D. na základě spolupráce oddělení Centra nanotechnologií a katedry chemie VŠB-TUO. Celkem se vytvořilo 30 vzorků, jež se rozdělily do tří skupin podle různých teplotních podmínek – pokojová teplota, zahřívání a chlazení.

Provádělo se pravidelné měření elektrického odporu, optické propustnosti a odraženého světelného záření od PANI vrstvy na zhotovených měřicích sestavách. Ve spolupráci s laserovým centrem HiLASE se testovalo prahové poškození polyanilinové vrstvy. Další součástí diplomové práce je vytvoření nových zautomatizovaných sestav, které zefektivní prováděná měření. Výstupem je vyhodnocení získaných dat z hlediska stárnutí a degradace materiálu v dlouhodobém časovém intervalu.

## Klíčová slova

Polyanilin; PANI; polymery; vodivé polymery; odpor; vodivost; propustnost; odražený výkon; Peltierův článek; vzorek

## Abstract

The diploma thesis deals with the long-term study of the optical and electrical properties of polyaniline samples. They were prepared by doc. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D. based on the cooperation of the Department of the Center of Nanotechnologies and the Department of Chemistry VŠB-TUO. Thirty samples were created which were divided into three groups according to different temperature conditions – room temperature, heating and cooling.

Regular measurements of electrical resistance, optical transmittance and reflectivity from the PANI layer were performed at prepared measuring workplaces. The output is the evaluation of the obtained data in terms of aging and degradation of the material in a long-time interval. In cooperation with the HiLASE laser center, the threshold damage of the polyaniline layer was tested. Another part of the diploma thesis is the creation of new automated workplaces that will make the measurements more efficient.

## Keywords

Polyaniline; PANI; polymers; conductive polymers; resistance; conductivity; transmittance; reflected power; Peltier's article; sample

## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu, panu Ing. Janu Látalovi, Ph.D. za konzultace a výborné vedení během diplomové práce. Další poděkování bych věnoval Bc. Martinu Tomáškoví za spolupráci při měření a svému tátovi za pomoc při vytváření měřících sestav.

Diplomová práce byla vypracována v rámci projektu: „BroadbandLIGHT – úloha veřejného osvětlení ve SMART CITY II & Optovláknové senzorické systémy“, reg. č.: SP2021/107 a SP2021/45 Specifického výzkumu financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

# Obsah

Seznam použitých symbolů a zkratek	6
Seznam obrázků	7
Seznam tabulek	12
Úvod	13
<b>1 Polymery</b>	<b>15</b>
1.1 Rozdělení polymerů . . . . .	15
1.2 Výroba polymerů . . . . .	16
1.3 Odolnost polymerů . . . . .	17
1.4 Vodivost polymerů . . . . .	21
<b>2 Polyanilin</b>	<b>22</b>
2.1 Příprava polyanilinu . . . . .	24
2.2 Morfologie PANI . . . . .	25
<b>3 Měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI vrstev</b>	<b>30</b>
3.1 Elektrická vodivost . . . . .	30
3.2 Optická propustnost . . . . .	31
3.3 Odrazivost . . . . .	32
<b>4 Odborné poznatky spojené s PANI</b>	<b>33</b>
4.1 Vědecké studie zabývající se měřením elektrických vlastností . . . . .	33
4.2 Vědecké studie zabývající se měřením optických vlastností . . . . .	34
<b>5 Praktická část</b>	<b>35</b>
5.1 Zařízení pro výzkum elektrických a optických vlastností PANI . . . . .	35
5.2 Navazující studium degradačních procesů vzorků PANI . . . . .	60
5.3 Měření prahového poškození PANI vzorků v centru HiLASE . . . . .	132
<b>6 Závěr</b>	<b>139</b>



<b>Bibliografie</b>	<b>144</b>
<b>Přílohy</b>	<b>150</b>
<b>A Použité komponenty při měření</b>	<b>151</b>
<b>B Detailní rozměry částí hliníkové komory</b>	<b>155</b>

# Seznam použitých zkratek a symbolů

U	– Napětí
I	– Elektrický proud
G	– Elektrická vodivost
R	– Elektrický odpor
I	– Intenzita
T	– Transmittance
A	– Absorpce
$\rho$	– Měrný elektrický odpor
$\lambda$	– Vlnová délka
pH	– Potential of hydrogen
PANI	– Polyaniline
MMT	– Montmorillonite
FDM	– Fused Deposition Modeling
QCS	– Quaternary ammonium chitosan
CFRP	– Carbon fiber reinforced polymer
HDPE	– High density polyethylene
UV-VIS	– Ultraviolet–visible spectroscopy
UHMW-PE	– Ultra high molecular weight polyethylene
CPANINS	– Conductive Polyaniline Nanosheets
SPE	– Screen-printed electrode
CC	– Carbon cloth
HWP	– Half Wave Plate
FM	– Flip Mirror
BD	– Beam Dumb
BS	– Beam Splitter
PD	– Photodetektor
BP	– Beam Profiler
ND	– Neutral Density Filter

# Seznam obrázků

1.1	Rozdělení polymerů . . . . .	16
2.1	Formy a vlastnosti polyanilinu [37] . . . . .	23
2.2	Vzájemné reakce mezi jednotlivými formami PANI [35] . . . . .	24
2.3	Reakce, při níž dochází ke vzniku vodivého PANI [35] . . . . .	25
2.4	Forma granule [7] . . . . .	26
2.5	Granulová morfologie [7] . . . . .	26
2.6	Forma nanovláknů [7] . . . . .	27
2.7	Polyanilinová nanovláknů připravená metodou ředění [7] . . . . .	27
2.8	Forma nanotrubičky [7] . . . . .	28
2.9	Polyanilinové trubičky, (a) zrnitá morfologie, (b) kompaktní morfologie [7] . . . . .	28
2.10	Forma koloidní částice [7] . . . . .	29
2.11	Koloidní částice [7] . . . . .	29
5.1	3D návrh komory . . . . .	36
5.2	Hliníková komora v celku . . . . .	36
5.3	Jednotlivé části komory . . . . .	37
5.4	Hliníková komora s přidělanými Peltierovy články a chlazením . . . . .	38
5.5	Zařízení pro regulaci teploty . . . . .	38
5.6	Sestava pro měření elektrického odporu a optické propustnosti . . . . .	39
5.7	Ukázka svorkovnice s vyvedenými kabely rámečku . . . . .	42
5.8	Zadní strana rámečku připojeného do komory . . . . .	43
5.9	Přední strana rámečku s měděnými kontaktními body . . . . .	44
5.10	3D model poslední verze rámečku . . . . .	44
5.11	3D model rámečku – prototyp . . . . .	45
5.12	Čelní panel programu LabVIEW – starý vzhled [1] . . . . .	48
5.13	Čelní panel programu LabVIEW – nový vzhled . . . . .	49
5.14	Vývojový diagram – měření propustnosti . . . . .	50
5.15	Opravená stará sestava na měření odporu a spektrální propustnosti [1] . . . . .	51
5.16	Samostatně přidělaný detektor výkonu . . . . .	52

5.17	Pohled na rámeček pro stabilní uchycení vzorku . . . . .	53
5.18	3D model rámečku pro uchycení vzorku . . . . .	53
5.19	Přední pohled na sestavu odrazivosti . . . . .	54
5.20	Zadní pohled na sestavu odrazivosti . . . . .	55
5.21	Původní sestava odrazivosti . . . . .	55
5.22	Čelní panel programu LabVIEW – odrazivost . . . . .	58
5.23	Vývojový diagram – měření odrazivosti . . . . .	59
5.24	Krabička na uchování vzorků [1] . . . . .	60
5.25	Stav vzorků – 10. 3. 2019 [1] . . . . .	61
5.26	Stav vzorků – 12. 1. 2020 . . . . .	61
5.27	Stav vzorků – 21. 5. 2020 . . . . .	62
5.28	Ukázka způsobu měření [1] . . . . .	63
5.29	Ustanovené body pro měření odporu na PANI vrstvě [1] . . . . .	63
5.30	Graf naměřeného odporu v čase pro PANI_2 za pokojové teploty . . . . .	65
5.31	Graf naměřeného odporu v čase pro PANI_15 za pokojové teploty . . . . .	66
5.32	Graf naměřeného odporu v čase pro PANI_23 za pokojové teploty . . . . .	67
5.33	Porovnání odporu v čase pro PANI_2–7 příčně_2 za pokojové teploty . . . . .	68
5.34	Porovnání odporu v čase pro PANI_2–7 příčně_3 za pokojové teploty . . . . .	68
5.35	Porovnání odporu v čase pro PANI_11–15 příčně_2 za pokojové teploty . . . . .	69
5.36	Porovnání odporu v čase pro PANI_11–15 příčně_3 za pokojové teploty . . . . .	70
5.37	Porovnání odporu v čase pro PANI_21, 23, 25, 26, 27 příčně_2 za pokojové teploty .	71
5.38	Porovnání odporu v čase pro PANI_21, 23, 25, 26, 27 příčně_3 za pokojové teploty .	71
5.39	Porovnání odporu v čase pro PANI_2, 12, 21 příčně_2 za pokojové teploty . . . . .	72
5.40	Porovnání odporu v čase pro PANI_2, 12, 21 příčně_3 za pokojové teploty . . . . .	73
5.41	Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI_12 příčně_2 . .	74
5.42	Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI_12 příčně_3 . .	75
5.43	Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI_13 příčně_2 . .	76
5.44	Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI_13 příčně_3 . .	77
5.45	Porovnání naměřeného odporu pro PANI_23 příčně_2 pro teploty 10, 0, -5 °C . . . .	78
5.46	Porovnání naměřeného odporu pro PANI_23 příčně_3 pro teploty 10, 0, -5 °C . . . .	78
5.47	Porovnání odporu pro PANI_26 příčně_2 pro teploty 10, 0, -5 °C . . . . .	79
5.48	Porovnání odporu pro PANI_26 příčně_3 pro teploty 10, 0, -5 °C . . . . .	79
5.49	Ukázka dat naměřeného odporu v čase pro vzorek PANI_2 příčně_2 . . . . .	81
5.50	Porovnání faktoru spolehlivosti mezi regresními typy . . . . .	82
5.51	Ukázka dat naměřeného odporu v čase pro PANI_2 příčně_2 po ověření 3. 1. 2021 .	84
5.52	Srovnání odporu mezi teplotami v časové závislosti . . . . .	85
5.53	Graf pro zjištění normálního rozdělení . . . . .	86
5.54	Pohyb po vzorku při měření optické propustnosti [1] . . . . .	88

5.55	Spektrální charakteristika propustnosti vzorku PANI_1 [1] . . . . .	89
5.56	Propustnost PANI_3 při pokojové teplotě od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	90
5.57	Propustnost PANI_3 při pokojové teplotě od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	90
5.58	Propustnost PANI_3 při pokojové teplotě od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	91
5.59	Propustnost PANI_4 při pokojové teplotě od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	91
5.60	Propustnost PANI_4 při pokojové teplotě od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	92
5.61	Propustnost PANI_4 při pokojové teplotě od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	92
5.62	Propustnost PANI_13 při zahřívání 55 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	93
5.63	Propustnost PANI_13 při zahřívání 55 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	94
5.64	Propustnost PANI_13 při zahřívání 55 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	94
5.65	Propustnost PANI_14 při zahřívání 55 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	95
5.66	Propustnost PANI_14 při zahřívání 55 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	95
5.67	Propustnost PANI_14 při zahřívání 55 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	96
5.68	Propustnost PANI_23 při chlazení -5 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	97
5.69	Propustnost PANI_23 při chlazení -5 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	97
5.70	Propustnost PANI_23 při chlazení -5 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	98
5.71	Propustnost PANI_26 při chlazení -5 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	98
5.72	Propustnost PANI_26 při chlazení -5 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	99
5.73	Propustnost PANI_26 při chlazení -5 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	99
5.74	Porovnání propustnosti PANI_3 při pokojové teplotě (vlnová délka 515 nm) . . . . .	100

5.75	Porovnání propustnosti PANI_4 při pokojové teplotě (vlnová délka 515 nm) . . . . .	101
5.76	Porovnání propustnosti PANI_13 při zahřívání 55 °C (vlnová délka 515 nm) . . . . .	101
5.77	Porovnání propustnosti PANI_14 při zahřívání 55 °C (vlnová délka 515 nm) . . . . .	102
5.78	Porovnání propustnosti PANI_23 při chlazení -5 °C (vlnová délka 515 nm) . . . . .	102
5.79	Porovnání propustnosti PANI_26 při chlazení -5 °C (vlnová délka 515 nm) . . . . .	103
5.80	Porovnání propustnosti 26. 2. 2019 pro PANI_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	104
5.81	Porovnání propustnosti 2. 10. 2019 pro PANI_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	104
5.82	Porovnání propustnosti 21. 5. 2020 pro PANI_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm) . . . . .	105
5.83	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_3 řada_1 .	106
5.84	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_3 řada_2 .	106
5.85	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_3 řada_3 .	107
5.86	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_13 řada_1	107
5.87	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_13 řada_2	108
5.88	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_13 řada_3	108
5.89	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_26 řada_1	109
5.90	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_26 řada_2	109
5.91	Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI_26 řada_3	110
5.92	Pohyb po vzorku při měření odraženého světelného záření [1] . . . . .	111
5.93	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 4. 2. 2019 . . . . .	113
5.94	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 2. 4. 2019 . . . . .	113
5.95	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 16. 7. 2019 . . . . .	114
5.96	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 20. 11. 2019 . . . . .	114
5.97	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 10. 3. 2020 . . . . .	115
5.98	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 21. 5. 2020 . . . . .	115
5.99	Odražený výkon pro PANI_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 2. 6. 2020 . . . . .	116
5.100	Porovnání odraženého výkonu v dlouhodobém časovém rozmezí pro PANI_2 . . . . .	117
5.101	Porovnání odraženého výkonu v dlouhodobém časovém rozmezí pro PANI_4 . . . . .	117
5.102	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 4. 2. 2019 . . . . .	118
5.103	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 2. 4. 2019 . . . . .	119
5.104	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 17. 6. 2019 . . . . .	119
5.105	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 20. 11. 2019 . . . . .	120
5.106	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 10. 3. 2020 . . . . .	120
5.107	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 21. 5. 2020 . . . . .	121
5.108	Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI_1–6 v období 2. 6. 2020 . . . . .	121
5.109	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 11. 2. 2019 . . .	122
5.110	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 2. 4. 2019 . . . .	123
5.111	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 17. 6. 2019 . . .	123
5.112	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 20. 11. 2019 . . .	124

5.113	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 10. 3. 2020 . . .	124
5.114	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 21. 5. 2020 . . .	125
5.115	Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 2. 6. 2020 . . . .	125
5.116	Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI_2 (příčně_2) . . . . .	128
5.117	Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI_2 (příčně_3) . . . . .	128
5.118	Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI_3 (příčně_2) . . . . .	129
5.119	Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI_3 (příčně_3) . . . . .	129
5.120	Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI_2 (příčně_2) . . . . .	130
5.121	Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI_2 (příčně_3) . . . . .	131
5.122	Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI_3 (příčně_2) . . . . .	131
5.123	Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI_3 (příčně_3) . . . . .	132
5.124	Vzorek PANI_10 po testování optické trasy . . . . .	133
5.125	Schéma optické trasy v laboratoři pro zkoumání prahového poškození [39] . . . . .	133
5.126	Profil laserového paprsku . . . . .	134
5.127	Radiální průřez použitého laserového svazku v krátké a dlouhé ose . . . . .	134
5.128	Reálná ukázka pracoviště pro výzkum prahového poškození v centru HiLASE . . . .	135
5.129	Závislost procentuálního prahového poškození na fluenci dopadajícího laserového svazku na vzorek PANI_8 . . . . .	136
5.130	Ukázka postupného zvyšování výkonu na vzorku PANI_8 . . . . .	137
5.131	Změny vzorku PANI_8 ve vrstvě polyanilinu po testování prahu poškození (přiblížení 5x) . . . . .	137
5.132	Změny vzorku PANI_8 ve vrstvě polyanilinu po testování prahu poškození (přiblížení 20x) . . . . .	138
5.133	3D model polyanilinové vrstvy vzorku PANI_8 po testování . . . . .	138
A.1	Použitý spektrální analyzátor . . . . .	152
A.2	Ukázka širokopásmového zdroje bílého světla . . . . .	152
A.3	Měřič výkonu PM100USB . . . . .	153
A.4	Parametry laserové diody . . . . .	154
B.1	Rozměry boční části komory . . . . .	156
B.2	Rozměry spodní části komory . . . . .	157
B.3	Rozměry vrchní části komory - boční pohled . . . . .	158
B.4	Rozměry vrchní části komory - spodní pohled . . . . .	159

# Seznam tabulek

1.1	Mezní teploty polymerů [2] . . . . .	19
1.2	Chemická odolnost polymerů (1- velká; 2- střední; 3- malá) [3] . . . . .	20
1.3	Elektrická vodivost, teplotní stabilita a zpracovatelnost polymerů [43] . . . . .	21
5.1	Přehled výsledků testování PANI/MMT_17 . . . . .	46
5.2	Přehled výsledků testování PANI/MMT_26 . . . . .	47
5.3	Přehled nastavovaných hodnot zdroje pro požadovanou teplotu . . . . .	64
5.4	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.30 . . . . .	66
5.5	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.31 . . . . .	66
5.6	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.32 . . . . .	67
5.7	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.33, 5.34 . . . . .	69
5.8	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.35, 5.36 . . . . .	70
5.9	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.37, 5.38 . . . . .	72
5.10	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.39, 5.40 . . . . .	73
5.11	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.41 . . . . .	74
5.12	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.42 . . . . .	75
5.13	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.43 . . . . .	76
5.14	Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.44 . . . . .	77
5.15	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.45, 5.46 . . . . .	80
5.16	Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.47, 5.48 . . . . .	80
5.17	Hodnoty determinace v procentech pro časové řady různých regresních křivek . . . .	81
5.18	Přehled parametrů lineární, exponenciální a polynomické regrese . . . . .	82
5.19	Přehled p-hodnot po Shapirově-Wilkově testu . . . . .	83
5.20	Post-hoc analýza . . . . .	83
5.21	Přehled p-hodnot po Shapirově-Wilkově testu . . . . .	126
5.22	Přehled p-hodnot po Barlettově testu . . . . .	126
5.23	Přehled p-hodnot po provedení metody ANOVA . . . . .	127
5.24	Přehled prahového poškození v závislosti na fluenci . . . . .	136



# Úvod

Příchodem vodivých polymerů se rozvíjí jejich výzkum, vývoj a použití v reálném světě. Jedním z představitelů je organický vodivý polymer polyanilin. Jeho elektrická vodivost dosahuje úrovně polovodičových materiálů (např. germania) a zpracovatelnost není nijak náročná. Společně s jeho dostupností, dobrou stabilitou v prostředí, relativně nízkou cenou a jeho dalšími vlastnostmi se jeví polyanilin velmi dobře, a proto nachází využití v různých odvětvích průmyslu.

Tato práce se zabývá dlouhodobým studiem elektrických a optických vlastností polyanilinových vrstev. Vzorky připravila doc. Ing. Lenka Kulháňková, Ph.D. ve spolupráci s oddělením Centra nanotechnologií a katedrou chemie VŠB-TUO. Vrstva polyanilinu byla nanášena na speciální laboratorní sklíčka (BK7 borosilikátové sklo od společnosti Paul Marienfeld GmbH & Co. KG s rozměry  $26 \times 76 \times 1$  mm). Vytvořilo se třicet vzorků, které se rozdělily do tří skupin podle typu experimentu měření, zejména dle odlišného teplotního zatížení. Konkrétně šlo o pokojovou teplotu, zahřívání při konstantní teplotě  $55^\circ\text{C}$  a chlazení, při kterém se dosahovalo  $10, 5, 0, -2,5$  a  $-5^\circ\text{C}$ . V rámci dlouhodobého měření se zkoumal elektrický odpor, optická propustnost a polarizační vlastnosti odraženého světelného záření. Hlavním záměrem práce bylo vyhodnotit naměřená data z hlediska stárnutí v čase. Veškeré výsledky mají význam pro následující výzkum, aplikace či výrobu polyanilinové vrstvy. Tato diplomová práce navazuje na v minulosti řešené práce různých studentů a rozšiřuje poznatky o dlouhodobém měření a vyhodnocení stárnutí či degradace tenké vrstvy nanokompozitu v podobě PANI nanášené na laboratorních sklíčkách během různých experimentů.

Diplomovou práci tvoří část teoretická uvedená do čtyř hlavních kapitol, navazuje praktická část a závěrečné hodnocení. Úvod do první kapitoly je zaměřen na objasnění potřebné teorie týkající se polymerů. Navazují podkapitoly o rozdělení polymerů podle určitých faktorů, jejich výroba, odolnost a problematika vodivých polymerů. Ve druhé kapitole jsou popsány vlastnosti a formy polyanilinu (PANI), kterých může nabývat. Obsahuje dále jeho přípravu a morfologie (podoby). Kapitola třetí popisuje elektrickou vodivost, spektrální propustnost a odrazivost. Tyto elektrické a optické vlastnosti jsou úzce spjaté s praktickou částí. V kapitole čtvrté jsou uvedeny vědecké studie elektrických a optických vlastností PANI.

Praktická část se nejprve zabývá nově vytvořenými zautomatizovanými sestavami, které se zhotovily na základě požadavků a parametrů vzorků PANI. Poskytují šetrnější a preciznější možnosti při zkoumání polyanilinových vrstev, které zrychlí a zdokonalí proces měření. Druhá část se za-

bývá dlouhodobým měřením elektrických a optických vlastností PANI, jejich vyhodnocením a statistickým zpracováním. Vzorky PANI\_1–10 se používaly pouze pro pokojovou teplotu. Skupina PANI\_11–20 sloužila pro testování při 55 °C. Poslední sada PANI\_21–30 se testovala při chlazení do -5 °C. Výzkum vzorků probíhal na zautomatizovaných měřících pracovištích. V poslední části se prezentuje testování prahového poškození polyanilinové vrstvy, které se uskutečnilo ve výzkumném laserovém centru HiLASE pod vedením Ing. Janem Vandou, Ph.D.

Závěr diplomové práce obsahuje důležité poznatky z dlouhodobého měření PANI vzorků. Zahrnuje přehled zjištěných výsledků a jejich hodnocení. Také jsou zde uvedeny myšlenky a následné doporučení pro další výzkum PANI vrstev.

# Kapitola 1

## Polymery

Polymery se popisují jako chemické makromolekulární látky, především organické. Polymery jsou přírodní (např. kaučuk) nebo syntetické látky, jejichž složení obsahuje opakující se základní jednotky (mery). Toto seskupení merů tvoří velké řetězce, tzv. makromolekuly. Konečný produkt dosahuje tuhého stavu. Za zvýšené teploty a tlaku můžeme docílit kapalně podoby. V podobě taveniny se zpracovává a tvaruje. Polymer reprezentuje chemickou látku, plast nese označení pro technický materiál s určitými vlastnostmi. [1][2][3][44]

Společnost 21. století neustále vyžaduje větší produkci plastů. Nabízejí požadované vlastnosti, které nacházejí využití ve všech možných odvětvích průmyslu. Na druhou stranu je potřeba si pokládat zásadní otázky jako jejich recyklace, které nastávají jejich velkou výrobou. S příchodem vodivých polymerů se dostáváme do dalšího bodu jejich využití. Tyto materiály dávají možnost novému výzkumu, vývoji a aplikaci v reálném světě. [3][37]

### 1.1 Rozdělení polymerů

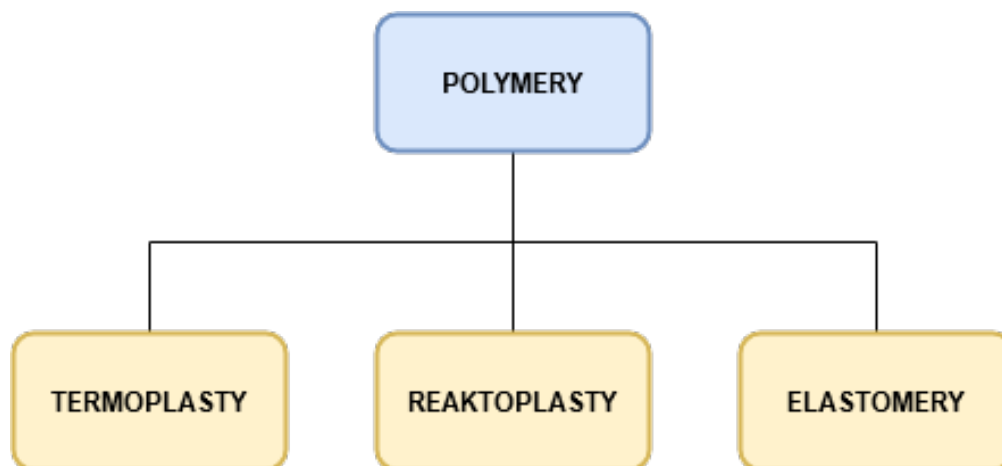
Polymery můžeme rozdělit do skupin dle různých aspektů. Na základě chování při různých teplotách a určitých fyzikálních vlastností dělíme polymery na termoplasty, reaktoplasty a elastomery. Jednotlivé kategorie můžete vidět na obrázku 1.1. [44][47]

Termoplasty jsou polymerní materiály, které účinkem tepla měknou do podoby taveniny, jež se snadno zpracovává a tvaruje různými technologiemi. Ochlazením pod teplotu tání přejdou do tuhého stavu. Při procesu měknutí a tuhnutí nedochází k modifikaci chemické struktury. Díky tomu můžeme teoreticky měknutí a následné chlazení znovu neomezeně opakovat. Do kategorie termoplastů se řadí např. polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS) a další. [2][3][47]

Druhou skupinu označujeme jako reaktoplasty. V první části zahřívání měknou, avšak pouze určitou dobu se mohou tvarovat. Po překročení této doby přichází v průběhu následujícího zahřívání chemická reakce – prostorové zesíťování struktury, tzv. vytvrzování. Jedná se o nevratný proces.

Při dalším roztavení dochází k degradaci materiálu. Produkty z reaktoplastů vykazují značnou chemickou a tepelnou odolnost, tvrdost a tuhost. [2][3][47][55]

Poslední skupina zahrnuje elastomery. Jedná se o velice elastický materiál, jenž je možno deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Vše závisí na síle, která je použita při deformaci. Odstraněním deformační mechanické síly na původní tvar se dokážou vrátit do předešlé podoby. Typickým představitelem jsou kaučuky, ze kterých se procesem vulkanizace zhotovuje pryž. Vulkanizací dochází k prostorovému zesíťování struktury kaučuku. [2][3][47][55]



Obrázek 1.1: Rozdělení polymerů

Podle prostorového uspořádání makromolekul v tuhém stavu se rozdělují polymery na amorfní a krystalické. Pro amorfní skupinu zaujímají makromolekuly nahodilou pozici. Typické vlastnosti této skupiny jsou tvrdost, křehkost, vysoká pevnost a nízký index lomu. Vzhledem k nízkému indexu lomu a vysoké propustnosti světla dosahují velké průhlednosti. Krystalické polymery obsahují určitou uspořádanost makromolekul. Stupeň uspořádání neboli krystalinitu můžeme zjistit podílem uspořádaných a amorfních oblastí. Uspořádání nemůže dosáhnout 100 %, z tohoto důvodu se krystalické polymery nazývají jako semikrystalické. Nabývají vyššího indexu lomu oproti amorfní skupině. Základní vlastnost těchto polymerů je houževnatost materiálu, pevnost a modul pružnosti, který se zvyšuje mírou krystalinity. [44][47]

## 1.2 Výroba polymerů

Syntetické polymery se zhotovují řetězením monomerů, použitím jednoho ze třech rozdílných chemických postupů, tzv. polyreakcí. Jedná se o polymeraci, polykondenzaci a polyadici. Při vytváření polymeru z nízkomolekulární sloučeniny monomeru dochází k reprodukci chemické reakce. Polyreakce nastává tehdy, pokud molekula monomeru disponuje přinejmenším dvěma funkčními skupinami způsobilých reakce. [3]

Polymerace je řetězová chemická reakce značného počtu monomerních molekul, při které se vytváří makromolekuly polymeru. Během tohoto procesu se neprodukují vedlejší produkty. Chemická struktura výsledného polymeru odpovídá monomeru. Finální doba polymerace a velikost vytvořených makromolekul záleží na průběhu dílčích částí polymerace, a to na inicializaci, propagaci a terminaci. V první části (inicializace) je potřeba pro nastartování procesu dodat určité kvantum energie. Působením tepelné energie, záření, popřípadě dalších aktivátorů, nastane aktivace molekul monomeru. Podle typu iniciátoru můžeme rozdělit polymeraci na radikálovou, iontovou a koordinační. V průběhu růstové reakce (propagace) dochází k rozšiřování řetězce, přičemž na konci makromolekuly se stále obnovuje volný elektron. V poslední části polymerace (terminaci) dochází k ukončení růstu řetězce makromolekuly. [2][3]

Druhá chemická reakce pro vznik polymeru je polykondenzace. Stejně jako u polymerace se tvoří velké řetězce ze spojování molekul monomeru. Při procesu polykondenzace dochází ke vzniku vedlejšího produktu, mnohdy se jedná o vodu. Další změnou oproti polymeraci je konečný produkt. Jeho výsledné chemické složení je odlišné od původních nízkomolekulárních látek. [2][3]

Posledním způsobem k docílení polymerů je polyadice. Dochází k reakci různých typů monomerů, které zahrnují reaktivní skupiny atomů. Při této reakci nedochází ke vzniku štěpného produktu. Vodíkový atom se přemísťuje mezi reaktivními skupinami, čímž se odehrává slučování (adice). [2][3]

## 1.3 Odolnost polymerů

V dnešním světě nalézáme polymery, kam se jen podíváme. Příčinou tohoto rozmachu jsou jejich fyzikální a technické vlastnosti, které se dají využít ve všech možných odvětvích. Zejména nesrovnatelná odolnost proti korozi oproti odlišným materiálům (kovy, dřevo, stavební materiál a další). Koroze se popisuje jako nevíтанá změna v chemickém složení a vlastnostech polymeru. Chceme ji potlačit nebo ideálně úplně eliminovat. Jedna z forem využití polymeru je jako ochranný obal jiných materiálů, které jsou ke korozi více náchylné. Koroze vzniká v důsledku působení vnějších vlivů v podobě různých teplotních zátěží, vlivem mikroorganismů, slunce, větru nebo kontaktem s chemikáliemi. Avšak negativní změny mohou také nastat při samotném procesu zpracovávání a výroby, ať už se jedná o tepelné nebo mechanické namáhání. Všechny tyto nežádoucí vlivy degradují materiál. [1][2][37]

### 1.3.1 Odolnost vůči povětrnosti

Při vystavení polymerů povětrnostním podmínkám se po nějakém časovém intervalu ukazují známky zhoršení kvality vzhledu nebo snížení jeho mechanických vlastností. Můžeme pozorovat změnu barvy, úbytek lesku, zhoršení průhlednosti nebo povrchové popraskání. Polymerní materiály se dají rozdělit do čtyř kategorií podle vlivu povětrnostních podmínek. Do první skupiny se zařazují materiály, které vydrží dlouhodobě vliv povětrnosti. Druhá skupina obsahuje materiály, které úspěšně odolávají

vnějšímu vlivu, ale přibližně po půl roce dochází k jejich degradaci. Do třetí kategorie spadají materiály, které jsou úplně poškozené při krátkodobém působení. Poslední třída se označuje polymerními materiály, u kterých záleží na jejich přísadách. [2][3]

### 1.3.2 Odolnost vůči světelnému záření

Dopadající sluneční záření je jeden z nejefektivnějších nástrojů, které ovlivňují přirozené stárnutí materiálu. Převážně se jedná o UV záření, jež má vliv na degradaci polymeru. Ultrafialové záření poškozuje vazbu mezi atomy, které jsou obsaženy v řetězci makromolekuly. Následně se makromolekula rozkládá na menší řetězce. Při obdržení kvanta slunečního záření naroste makromolekule energie kolem 377 kJ a přivede ji k intenzivní aktivaci. Po kontaktu s jinou molekulou může předat svou energii. Přenesená energie se může uvolnit formou fluorescence, fosforescence či v podobě tepelných ztrát. [1][2][37]

### 1.3.3 Odolnost vůči biologickým činitelům

Rozklad za přítomnosti různorodých mikroorganismů je běžná u všech materiálů. Konkrétně u polymerního materiálu záleží na jeho chemickém složení a za jakých podmínek se materiál využívá. U chemického složení je podstatný stupeň podílu tzv. biogenních prvků, jejímž představitelem je uhlík nebo dusík. Koroze je způsobena produkcí metabolitů a enzymů působících mikroorganismů. Výsledkem je naleptávání povrchu materiálu. Některé mikroorganismy útočí pouze na změkčovadla, pozůstatky emulgátorů nebo plniva. Rozklad materiálu pomocí mikroorganismů a světelného záření nemusí být vždy špatný. V dnešní době se vyvíjí polymerní materiály, které se po ukončení svého použití jednoduše rozloží. [2][3]

### 1.3.4 Odolnost vůči zvýšeným teplotám

Každý materiál se potýká se svým teplotním maximem. Na těchto hodnotách dochází ke změnám vlastností daného materiálu. Stejně tomu tak je u polymerních produktů. Působením vyšších teplot nastávají dvě varianty. [2]

Mezní teploty mohou způsobit měknutí polymerního materiálu. V důsledku předání tepla dochází k navýšení kinetické energie řetězce, jež přerůstá přitažlivé síly. Nastává proces zkapalnění polymerního produktu. [2][37]

Druhý způsob ovlivnění polymeru se týká změny struktury. Nastává jeden ze tří procesů: depolymerace, destrukce a degradační síťování. U depolymerace se makromolekuly štěpí na nízkomolekulární nebo až na jednotky monomeru, avšak nedochází k modifikaci chemického složení. U druhého procesu dochází k rozštěpení vazby v řetězci a odlučují se nízkomolekulární látky, což ovlivní chemické složení a dochází k destrukci. [2][37]

Teplota povrchu polymerního materiálu při slunečním záření může nabývat celkem vysokých hodnot (až 80 °C). Tato teplota většinou nestačí pro samotnou degradaci, ale uspíší dobu che-

mických procesů. Zjišťování odolnosti vůči zvýšeným teplotám se zajišťuje pomocí dvou metod – určování teploty měknutí dle Vicata a zjišťování teploty průhybu při zatížení (HDT – Head Deflection Temperature). Z těchto výsledků se nedá určit přesná hodnota teploty, jelikož použití v praxi a v laboratoři je vždy rozdílné. [3]

Tabulka 1.1: Mezní teploty polymerů [2]

<b>Polymer</b>	<b>Mezní teplota [°C]</b>
celulóza a její deriváty	100
polyethylen	75
polypropylen	100
polybutylen	90
polytetrafluorethylen	250
polychlortrifluorethylen	150
polyvinylchlorid	60
polyvinylacetát	35
polyvinylformal	120
polyvinylbutyral	130
polystyren	80
polymethylmethakrylát	110
polykarbonáty	130
polyoxymethylen	90
polyfenylenoxid	100
polyamidy	80 až 120
fenoplasty	100 až 150
aminoplasty	80 až 140
expoxidové pryskyřice	100 až 150
polyizobutylen	100
pryže z přírodního kaučuku	70
pryže z butadienstyrenového kaučuku	80
pryže z butandienového kaučuku	80
pryže z ethylenpropylenového kaučuku	120 až 140
pryže z butylkaučuku	100 až 140
pryže z chlorosulfonovaného kaučuku	90 až 120
pryže z chloroprenového kaučuku	90
pryže z butadienakrylonitrilivého kaučuku	90
pryže z akrylátového kaučuku	120 až 150
pryže z polysulfidového kaučuku	70
pryže ze silikonového kaučuku	180 až 200
pryže z fluorouhlíkového kaučuku	200 až 230

### 1.3.5 Odolnost vůči chemickým činidlům

Chemická rezistence je podmíněna chemickému složení polymerů. Polytetrafluorethylen (teflon) obsahující atomy fluoru se řadí mezi nejodolnější polymery. Polymery zahrnující v sobě atomy chloru vykazují dobré odolnosti vůči kyselinám, zásadám, solím nebo oxidačním činidlům. Proti kyselinám a zásadám se navíc využívají tzv. polární skupiny (esterové, hydroxylové nebo nitrilové skupiny). Existencí dvojných vazeb v chemické struktuře se zhoršují odolnosti vůči oxidaci. O odolnosti vůči organickým rozpouštědlům můžeme říct, že záleží zejména na polaritě a fázovém stavu polymeru. Pokud polymer zahrnuje polární skupiny, tak se využívá polární rozpouštědlo a naopak. Dalším faktorem odolnosti proti chemickým činidlům je krystalický nebo amorfní stav. Přehled chemických odolností můžete vidět v tabulce 1.2. [2]

Tabulka 1.2: Chemická odolnost polymerů (1- velká; 2- střední; 3- malá) [3]

Polymer	Stupeň odolnosti			
	Kyseliny	Zásady	Oxidy	Rozpouštědla
polyethylen	1	1	2 až 3	1 až 2
polypropylen	1	1	2 až 3	1 až 2
polytetrafluorethylen	1	1	1	3
polyvinylchlorid	1 až 2	1 až 2	2 až 3	1 až 3
polystyren	1 až 2	1	2 až 3	3
polymethylmethakrylát	2	2	2 až 3	3
polyethylentereftalát	2	3	3	1 až 3
polykarbonát	2 až 3	3	3	1 až 3
polyoxymethylen	3	2	3	1 až 3
polyamid	3	2	3	1 až 3
fenoplasty	1	3	2 až 3	1 až 2
aminoplasty	1 až 2	1 až 3	3	1 až 2
expoxidové pryskyřice	2	2	3	1 až 3
přírodní kaučuk	1 až 2	1	3	3
butadien-styrenový kaučuk	1 až 2	1	3	3
chloroprenový kaučuk	1 až 2	1	2	1 až 3
butylkaučuk	1 až 2	1	2 až 3	3
silikonové kaučuky	2 až 3	2 až 3	3	1 až 3
fluoruhlíkový kaučuk	1	1	1	1 až 2

### 1.3.6 Odolnost vůči mechanickému namáhání

Existují čtyři mechanické vlastnosti materiálu – pevnost, pružnost, plasticita a houževnatost. Vedle toho se udávají mechanické charakteristiky, které udávají další informace o materiálu. Mechanické měření je podmíněno podmínkami, přípravou a tvarem materiálu. Mechanické charakteristiky můžeme rozčlenit podle časového intervalu působení, charakteru působících sil a způsobu namáhání.



Při namáhání materiálu nastává jeho deformace. Zhoršení odolnosti polymerů a jejich zkracování vzniká také mechanickým namáháním za přítomnosti kyslíku. Mechanické namáhání může probíhat vnějším i vnitřním napětím a to např. válcováním, hnětením, mletím. Podle určitých kritérií se urychluje degradace materiálu. Jedná se zejména o složení polymeru, teplotě materiálu a frekvenci namáhání. Působením vnějších vlivů a zároveň mechanického namáhání nastává značnější korozní efekt (koroze za napětí). [2][3][37]

## 1.4 Vodivost polymerů

Polymery se řadí do třídy dobrých elektrických izolantů. Avšak existuje skupina polymerů, které dokážou vést elektrický proud. Obsahují konjugovaný systém vazeb. Dochází k pravidelnému opakování jednoduché a dvojné vazby v řetězci makromolekuly. Využitím procesu dopace jsme schopni do struktury polymeru přidat další nosiče náboje, tím umožníme vedení elektrického proudu. [1][52]

Po roce 1960 se objevil první polymer s vysokou vodivostí – polysulfunitrid. Od roku 1971 se zkoumal polyacetylen, který dosahuje vysoké vodivosti oproti jiným organickým látkám po oxidaci jódovými, brómovými nebo chlórovými parami. Samotný polyacetylen nemá složitou strukturu a poskytuje nejlepší vodivost. Z důvodu špatné stability se vzduchem se neaplikuje. [1][52]

V roce 2000 byla udělena Nobelova cena za chemii chemikům Alanu G. MacDiarmidovi a Hideki Širakawovi a fyzikovi Alanu J. Heegerovi za objevení a zkoumání nové skupiny látek. Profesor Alan G. MacDiarmid zkoumal přípravu a vlastnosti polyanilinu a jeho oligomerů. Oproti polyacetylenu vykazuje polyanilin dobrou stabilitu. [1][52]

Tabulka 1.3: Elektrická vodivost, teplotní stabilita a zpracovatelnost polymerů [43]

Polymer	Vodivost [ $\text{Scm}^{-1}$ ]	Teplotní stabilita	Zpracovatelnost
polyacetylen	$10^{-3} - 10^{-5}$	špatná	omezená
polyfenylen	1000	špatná	omezená
poly (p-fenylen vinylen)	1000	špatná	omezená
poly (p-fenylen sulfid)	100	špatná	výborná
polypyrrol	100	dobrá	dobrá
polythiofen	100	dobrá	výborná
polyanilin	10	dobrá	dobrá

## Kapitola 2

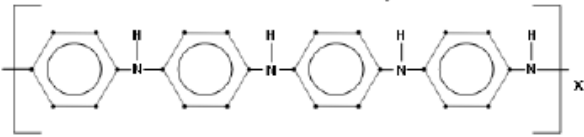
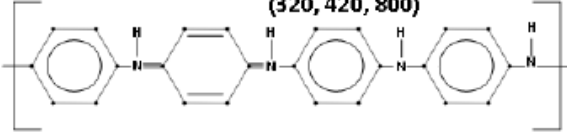
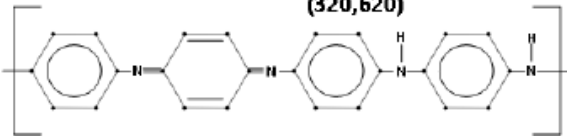
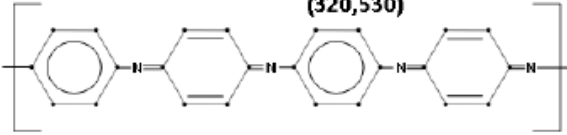
# Polyanilin

Polyanilin (PANI) se řadí do skupiny organických vodivých polymerů. Jedná se údajně o nejstarší syntetický polymer, který byl připraven. Počátek objevu polyanilinu můžeme datovat rokem 1826, kdy se pyrolytickou destilací indiga získal anilin. Na základě výzkumu chemických a fyzikálních vlastností anilinu v roce 1840 J. Fritsche popsal zelené produkty vzniklé oxidací anilinu, které bychom v současné době označili jako emeraldinová sůl. V roce 1862 se pomocí elektrochemické oxidace vytvořila nová forma PANI s modrým zbarvením – emeraldinová báze. [5][35][45][51]

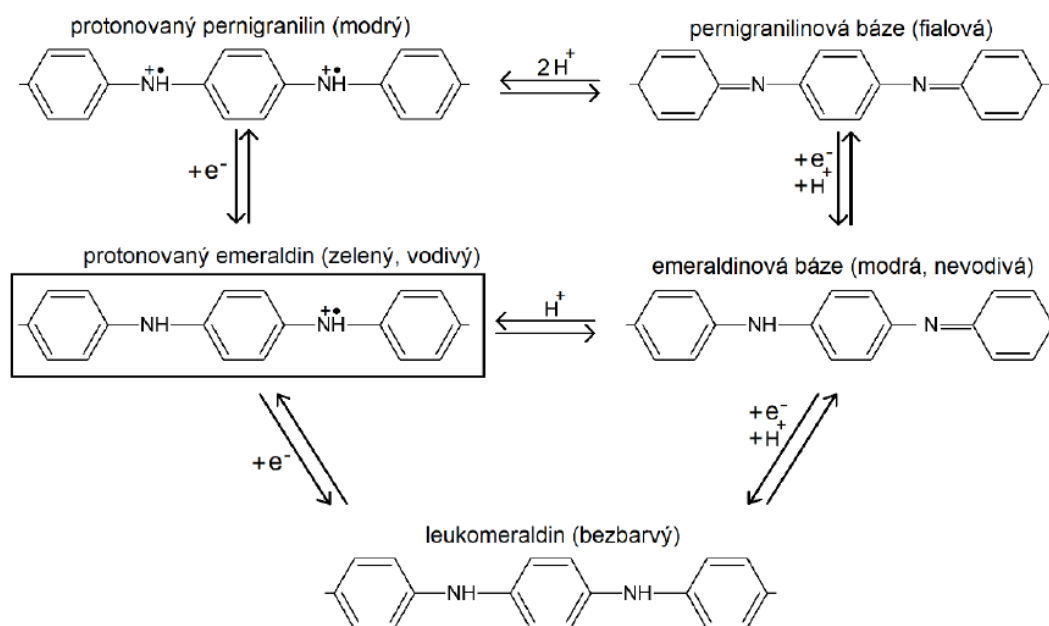
Polyanilin existuje v řadě různých oxidačních forem – emeraldin, pernigranilin a leukoemeraldin. V roce 1910 bylo stanoveno toto označení jednotlivých oxidačních forem britskými chemiky Greenem a Woodheadem. Tyto různé podoby se liší mírou oxidace či protonace. Využitím chemické nebo elektrochemické oxidace, redukce (odebírání nebo dodávání elektronů) je možné dosáhnout rozdílných forem. Mohou se rozlišovat chemickým složením, stabilitou, elektrickými vlastnostmi nebo zbarvením. Základem struktury všech podob PANI jsou monomerní anilinové jednotky, které se opakují. Nejdůležitější forma emeraldin, který je v podobě vodivé (protonované) emeraldinové soli nebo v neutrální nejstabilnější formě, nazývané emeraldinová báze. Pozorovatelná změna zbarvení ukazuje přechod mezi emeraldinovou solí (zelená, vodivá) a emeraldinovou bází (modrá, nevodivá). Tyto dvě struktury mohou přecházet mezi sebou při pH 5–6. Emeraldinové báze jsou izolantem, jelikož se v řetězci nenachází náboj, který uskutečňuje přenos. Struktura řetězce emeraldinové soli obsahuje pravidelné střídání atomů dusíku s nábojem a bez náboje. To umožňuje přenos elektronů a tato forma se stává vodivou. Nevodivost emeraldinové báze můžeme ovlivnit pomocí vhodné anorganické nebo organické kyseliny formou dopování. [9][35][40][45][51]

Jednotlivé formy PANI se z hlediska vodivosti jeví jako izolanty nebo mohou dosahovat rozmanité vodivosti. Vodivost polyanilinu lze výrazně ovlivnit pomocí procesu protonace. Využitím vhodné kyseliny dochází ke zvýšení vodivosti až o osm nebo deset řádů. Vyšších hodnot vodivosti lze docílit mechanickým namáháním polyanilinových filmů či vláken. Elektrickou vodivost polyanilinu můžeme srovnat se zástupci polovodičových materiálů (germanium), avšak nedosahuje takových hodnot, aby se mohla rovnat s kovy (měď, stříbro). [5][36][40][45]

Polyanilin vykazuje vysokou tepelnou stabilitu oproti ostatním vodivým polymerům. Elektrická vodivost a zpracovatelnost dosahuje také slušné úrovně. Porovnání vlastností vodivých polymerů je v tabulce 1.3. Polyanilin je velmi dostupný a disponuje dobrou reverzibilitou. Náklady na výrobu nejsou nijak náročné, při výrobě se aplikují obvyklé chemické látky. Vznikají různé podoby polyanilinu jako granule, nanotrubičky, nanovlákná apod. Dosahuje vysoké stability v prostředí, která je zajištěna přítomností benzenových kruhů. Vzhledem k těmto vlastnostem je možné aplikovat polyanilin v rozdílných směrech průmyslu. [4][35][43]

Název a struktura	Barva (vlnová délka [nm])	Potenciál [V vs.SCE]	Poznámky
<b>Leukoemeraldin</b> 	<b>Bezbarvý</b> 	<b>&lt; -0,2</b>	<b>Plně redukovaný</b>  <b>izolátor</b>
<b>Emeraldinová sůl</b> 	<b>Zelený</b> <b>(320, 420, 800)</b>	<b>+ 0,3 až +0,4</b>	<b>Částečně oxidovaný</b> <b>Protonizovaný</b>  <b>vodivý</b>
<b>Emeraldiniová zásada</b> 	<b>Modrý</b> <b>(320,620)</b>	<b>+0,7</b>	<b>Částečně oxidovaný</b>  <b>izolátor</b>
<b>Pernigranilin</b> 	<b>Purpurový</b> <b>(320,530)</b>	<b>+0,8</b>	<b>Plně oxidovaný</b>  <b>izolátor</b>

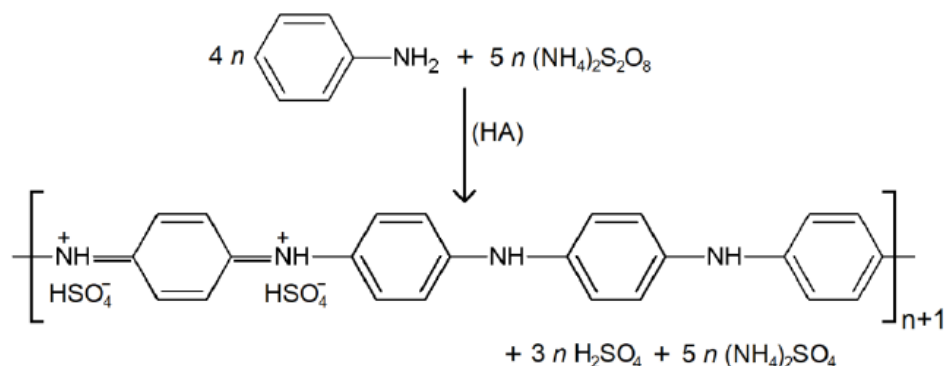
Obrázek 2.1: Formy a vlastnosti polyanilinu [37]



Obrázek 2.2: Vzájemné reakce mezi jednotlivými formami PANI [35]

## 2.1 Příprava polyanilinu

Polyanilin se připravuje chemickou nebo elektrochemickou oxidací anilinu nebo jeho solí (anilin hydrochlorid, anilin sulfát). Samotný anilin představuje bezbarvou olejovitou kapalinu. Elektrochemické metody dosahují nižší efektivity na rozdíl od chemickým. V průběhu oxidace se spojují monomery nebo radikálové kationty anilinu za vzniku dimerů, oligomerů a vyšších polymerních řetězců. Dochází k uvolňování vodíkových kationtů, které snižují pH roztoku. Nejčastějším používaným oxidačním činidlem je peroxidisíran amonný. Reakce se odehrává při libovolném pH, ale vodivá forma PANI se vytváří v kyselém prostředí. Používají se roztoky silných kyselin. Vznikají vedlejší produkty – kyselina sírová  $H_2SO_4$  a síran amonný  $(NH_4)_2SO_4$ . Tento proces můžete vidět na obrázku 2.3. [8][9][35][42]



Obrázek 2.3: Reakce, při níž dochází ke vzniku vodivého PANI [35]

## 2.2 Morfologie PANI

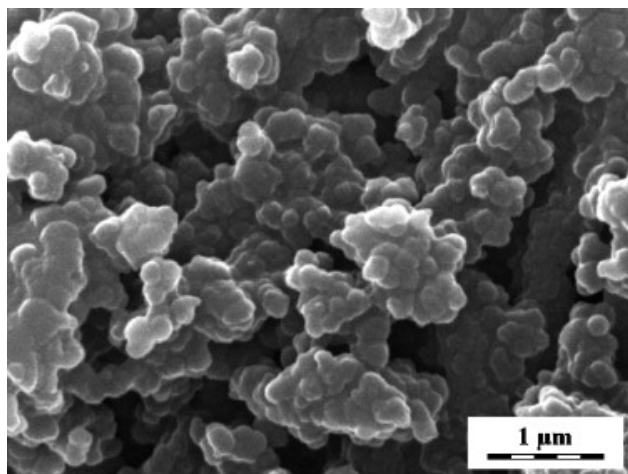
Ovlivněním podmínek polymeračního procesu nám umožňuje vytvořit různorodé podoby PANI. Vznik nanostruktur můžeme rozdělit na tři fáze. Dochází ke vzniku nukleátů (zárodků), jejich organizaci či uspořádání a posléze k tvorbě PANI řetězců. V závislosti na typu uspořádání nukleátů můžeme pokračujícím růstem PANI řetězce vytvořit různé morfologie – granule a nanovlákná. Použitím formy docílíme vzniku nanotrubiček. Ostatní morfologie (koloidní částice, nanopásky, nanovločky a další) vyžadují vzory prostředí. [1][42]

### 2.2.1 Granule

Granulový tvar je jeden z nejčastějších forem, které vznikají. Vyžaduje velmi kyselé prostředí, kde jsou hodnoty pH menší než 2,5. Proces vytváření granulí probíhá při standartní oxidaci. Potřebujeme vysokou koncentraci anilinu a silné oxidační činidlo. Vznik nanogranulí vyžaduje náhodné shlukování nukleátů při krátké indukční periodě. Rozpustnost PANI ve vodním prostředí je limitovaná, avšak hydrofobní nukleáty se absorbují již vybudovanými granulemi a způsobují růst nových granulí. [7][42]



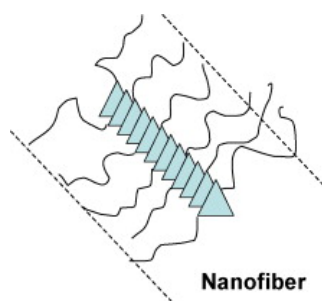
Obrázek 2.4: Forma granule [7]



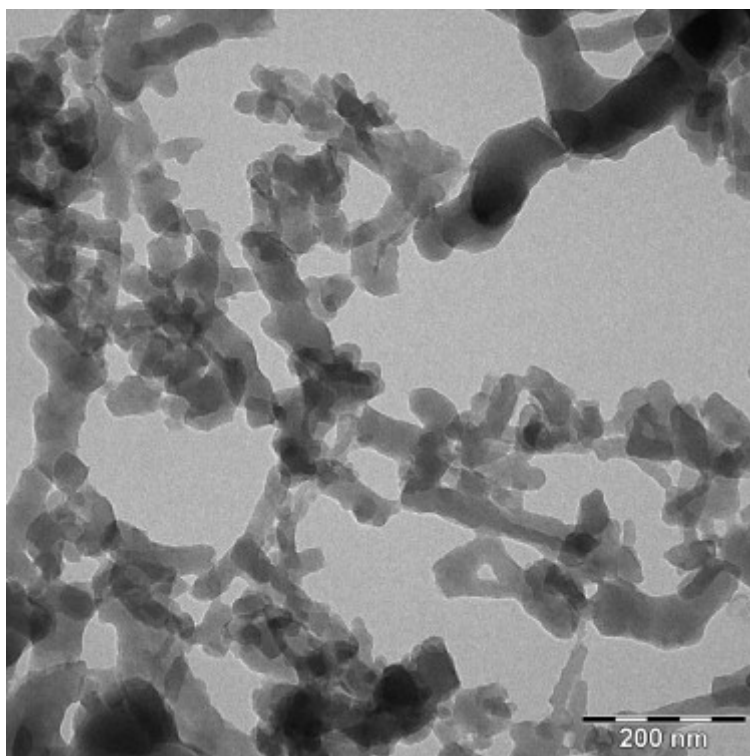
Obrázek 2.5: Granulová morfologie [7]

### 2.2.2 Nanovláknna

Druhá nejčastěji studovaná podoba PANI se formuje do tvaru nanovláken. Průměr se běžně pohybuje mezi 20–100 nm. Délka nanovláknna nabývá několika mikrometrů. Dochází ke spojování nanovláken a vznikají rozmanité svazky, sítě a podobné složitější struktury. Za příznivých předpokladů vznikají “komíny” z anilinových nukleátů. Polyanilinové řetězce rostou kolmo a vytvářejí tělo nanovláknna. Mnohokrát se objevuje v literatuře prohození formy nanovláken s nanotrubičkami, avšak nanotrubičky jsou odlišná morfologie. Transmisní elektronová mikroskopie určuje, zda se jedná o nanotrubičky nebo nanovláknna. [5][6][7][38][42]



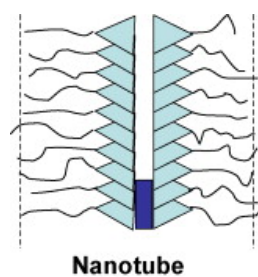
Obrázek 2.6: Forma nanovláknů [7]



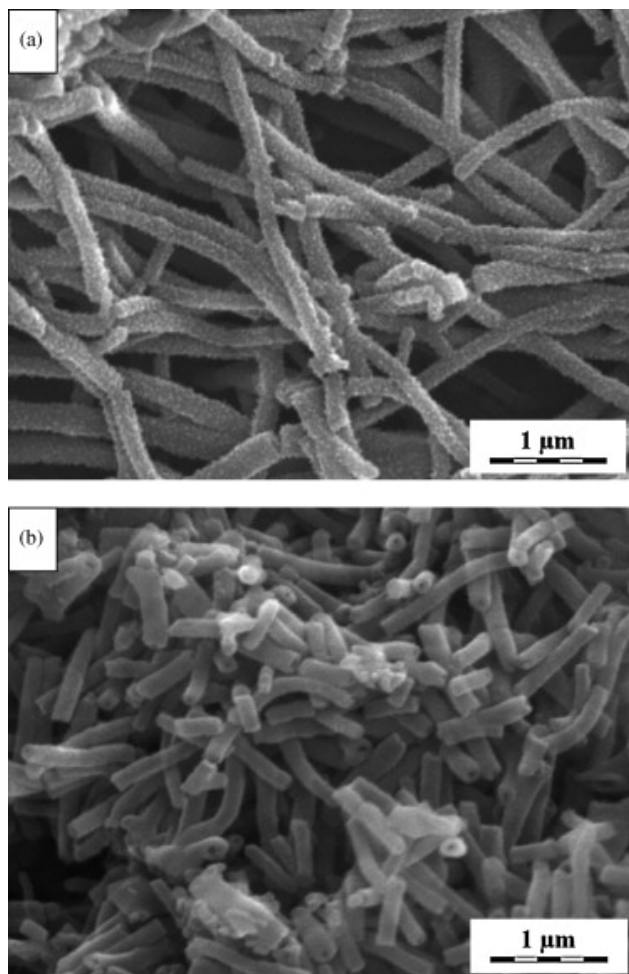
Obrázek 2.7: Polyanilinová nanovláknů připravená metodou ředění [7]

### 2.2.3 Nanotrubičky

Další jednorozměrnou strukturou jako nanovláknů jsou nanotrubičky. V porovnání s nanovláknů obsahují vnitřní dutinu o vnějším průměru 100–300 nm. Průměr dutiny se může měnit nebo pravidelně kolísat. Nanotrubičky dosahují délky několika mikrometrů. Vznik nanotrubiček je závislý na použité formě (šabloně). Tloušťka stěny bývá experimentálně zvolena na 50–200 nm. Stěny mohou mít kompaktní nebo zrnitou morfologii. [6][7]



Obrázek 2.8: Forma nanotrubičky [7]

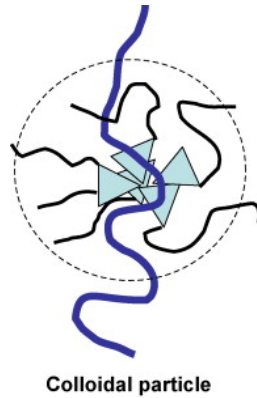


Obrázek 2.9: Polyanilinové trubičky, (a) zrnitá morfologie, (b) kompaktní morfologie [7]

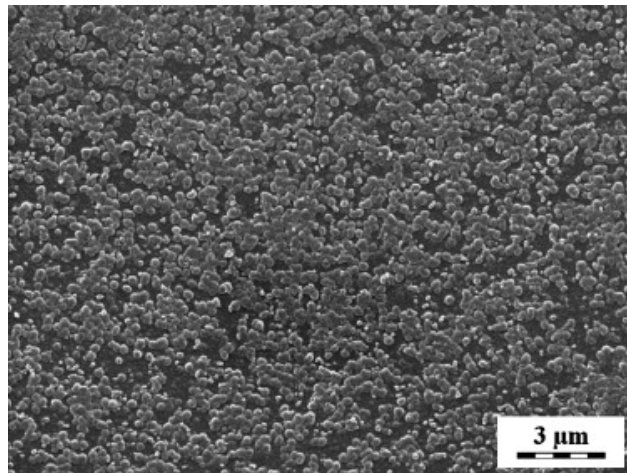


### 2.2.4 Koloidní částice

Za přítomnosti polymerů rozpustných ve vodě nebo použitím nanočásticových stabilizátorů lze připravit další morfologie – koloidní částice. Dosahují rozměry mezi 100 až 500 nm a jejich tvar se nepravidelně liší. Nabývají kompozitního charakteru a jejich prostředí se neustále stabilizuje za přítomnosti vybraného stabilizátoru. Nukleáty PANI se absorbují řetězci polymerního stabilizátoru, který slouží k postupnému růstu vodivého řetězce. Využívá se jako základna generující tělo koloidní částice. [7][40]



Obrázek 2.10: Forma koloidní částice [7]



Obrázek 2.11: Koloidní částice [7]

## Kapitola 3

# Měřitelné elektrické a optické vlastnosti PANI vrstev

Jeden z hlavních bodů této diplomové práce je dlouhodobé zkoumání optických a elektrických vlastností PANI. Dochází k degradaci polymerního materiálu v čase, proto nás u polyanilinu zajímá, jakých nabývá hodnot v oblasti elektrického odporu, optické propustnosti a odrazivosti.

### 3.1 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost vyjadřuje schopnost látky vést elektrický proud. Podle počtu volných nábojů (volných elektronů nebo záporných a kladných iontů) nabývá látka různých hodnot vodivosti. Můžeme rozdělit vodivost podle způsobu přenášení nosiče náboje na elektronovou a iontovou vodivost. U elektronové vodivosti nese náboj elektron a probíhá zejména u kovů a některých polovodičů. Při iontové vodivosti se využívá ionizovaného atomu nebo molekuly, především u kapalných roztoků. Měrná vodivost roztoků je závislá na jejich koncentraci. [49]

Obecně můžeme dělit látky podle schopnosti vést elektrický proud na vodiče, polovodiče a izolanty. Mezi vodiče se řadí látky vedoucí elektrický proud, naopak izolanty se označují látky, které nemají volné náboje umožňující vedení elektrického proudu. Za izolanty můžeme považovat obecně plasty, dřevo, keramiku, oleje apod. Skupina polovodičů se chová jako izolant, ale za určitých podmínek vede elektrický proud. [49][53]

Po zapojení vodiče k napětí se změní pohyb nosičů náboje na uspořádaný. Atomy v mřížce tvoří překážky pro tok elektrických nábojů. Tento jev se nazývá elektrický odpor  $R$ , jenž popisuje schopnost materiálu bránit průchodu elektrického proudu. Čím bude větší hodnota elektrického odporu, tím se zhoršuje vedení elektrického proudu. Můžeme ho vyjádřit podílem elektrického napětí  $U$  a proudu  $I$ . [1][38][54]

$$R = \frac{U}{I} [\Omega] \quad (3.1)$$

Vzhledem k tomu, že elektrický odpor je ovlivněn materiálem látky, můžeme jej vyjádřit dalším vztahem. Pro elektrický odpor platí, že je přímo úměrný měrnému odporu  $\rho$  a délce vodiče  $l$  a nepřímo úměrný obsahu kolmého průřezu  $S$ . Měrný elektrický odpor  $\rho$  (rezistivita) je materiálová konstanta, která popisuje elektrickou vodivost látky. S rostoucí rezistivitou, klesá vodivost materiálu. Rezistivita je závislá na teplotních podmínkách. Se zvyšující se teplotou u kovů roste a u polovodičů klesá. [1][53]

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} [\Omega] \quad (3.2)$$

Převrácená hodnota elektrického odporu vyjadřuje elektrickou vodivost  $G$ . Čím vyšší je hodnota odporu, tím menší je vodivost materiálu. [1]

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} [S] \quad (3.3)$$

## 3.2 Optická propustnost

Propustnost (transmittance) popisuje vlastnost látky, jež se vyznačuje poklesem původního množství světla po průchodu daným materiálem. Při dopadu světla na materiál dochází k jeho odrazu či pohlcení (absorpcí) látkou. Můžeme tedy propustnost definovat jako podíl propuštěného množství světla materiálem a původního celkového dopadajícího světla. Propustnost závisí na řadě faktorů: materiál, chemické složení a struktura, stav materiálu a jeho povrchu, vlnová délka dopadajícího světla, polarizace světla, směr dopadajícího nebo propuštěného světla a teplota. [48]

Vyjadřuje podíl intenzity světla prostupujícího látkou  $I$  a intenzity záření vstupujícího do látky  $I_0$ . Intenzitu můžeme definovat jako dopadající světlo na určitý obsah materiálu. Výsledná transmittance nabývá hodnot od 0 do 1. Výsledná hodnota se může vynásobit koeficientem 100, aby byla transmittance vyjádřena v procentech. Látky, jejichž transmittance se v oblasti viditelného záření blíží k hodnotě 1 (100 %), jsou průhledné a naopak látky, u kterých se blíží hodnotě 0 (0 %), jsou neprůhledné. [1][50]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.4)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 [\%] \quad (3.5)$$

Schopnost látky pohltit světelné záření se nazývá absorpce. Absorpce je inverzní k transmitanci na logaritmické stupnici. Popisuje ji Lambert-Beerův zákon. Prochází-li světelný paprsek prostředím, které je schopno absorbovat, je intenzita paprsku vstupujícího vyšší než intenzita paprsku prošlého tímto prostředím. [38][50]

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad [41] \quad (3.6)$$

### 3.3 Odrazivost

Odrazivost popisujeme jako část odraženého světla v poměru k původnímu světlu, které dopadá na materiál. Odraz může být způsoben na povrchu. Pro průsvitné materiály může odraz světla vzniknout z objemu materiálu. Odrazivost závisí na vlnové délce světla, směru dopadajícího a odraženého světla, polarizaci světla, chemickém složení a struktuře materiálu, stavu materiálu a jeho povrchu. Při odrazu je světlo částečně polarizováno. Plně lineárně polarizované světlo lze získat dopadem na odraznou rovinu pod tzv. Brewsterovým úhlem. Výsledný paprsek bude polarizovaný stejně jako odrazná rovina. [46][48]

Odraz světla se rozděluje podle povrchu materiálu na přímý (spekulární) a difuzní (rozptýlený). Na hladkém vyleštěném povrchu dochází k přímému odrazu, který je vyjádřen zákonem odrazu. Úhel dopadajícího světla se rovná úhlu odraženého světla. Na drsném povrchu či rozptylujícím objemu nastává difuzní odraz. Popisuje se různou směrovostí odraženého světla. Odražená většina putuje do směrů blízcím se přímému odrazu, nebo může nastat rovnoměrný rozptyl do všech směrů. [48]

## Kapitola 4

# Odborné poznatky spojené s PANI

### 4.1 Vědecké studie zabývající se měřením elektrických vlastností

Polyanilinem nebo nanokompozity s jeho příměsí se zabývá mnoho vědeckých studií, jelikož PANI je dostupný, levný a lehce zpracovatelný polymerní materiál. Vykazuje dobrou stabilitu a zajímavé výsledky vodivosti. Objevuje se nespočetná řada různých nanokompozitů jako PANI/MMT, kterými se zabývají různé vědecké články. V odborné studii [18] se popisuje PANI/MMT a přítomnost silikátových vrstev, díky kterým je mechanicky a tepelně stabilnější než čisté PANI. Vykazuje téměř stejnou rovinnou vodivost. Hlavní výhodou kompozitu PANI/MMT je vysoký faktor anizotropie, což znamená větší šanci na návrh dvourozměrného vodiče. Vědecký článek [19] obsahuje různé podmínky přípravy nanokompozitních vrstev PANI/MMT pro dosažení vysoké elektrické vodivosti vrstvy. Odborná studie [20] popisuje vyšší tvrdost PANI/MMT než samotné PANI, připraveného při tlaku v rozmezí 50 až 400 MPa. V závěru se uvádí, že lze připravit dvourozměrné vodiče. V dalším článku [21] se zmiňuje o snížené optické průhlednosti PANI/MMT. Ve vědeckém článku [10] se testují nové formy nanokompozitů spojených s polyanilinem, konkrétně PANI/NA a PANI/MNA. V porovnání s PANI/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dosahují menší vodivosti.

Další práce [12] nabízí strategii pro přípravu superkondenzátorů s vysokým výkonem při zachování šetrnosti k životnímu prostředí s využitím nanokompozitů MoS<sub>2</sub>/PANI. V odborné studii [11] se popisuje vývoj vodivé termosetové pryskyřice na bázi PANI. Výsledná vodivost materiálu nabývá řádově 1,0 S/cm. Rovněž bylo prokázáno významné zlepšení stínění (až 40 dB). Hlavním smyslem této studie je možnost vyrábět CFRP na bázi PANI, které se může využít v konstrukcích letadel a povede k menšímu poškození během úderu blesku.

Využití polyanilin nachází i ve zdravotnictví. Vědecká studie [13] popisuje přidání polyanilinu do hydrogelů, kterým se tím navýšila vodivost. Zavedením PANI do QCS kopolymeru se významně snížila cytotoxicita QCS a navýšila antibakteriální aktivita. Významnou roli hraje v systémech na snímání glukózy. Ve vědeckých poznatcích [17] se popisují PANI kompozity, které poskytují možnost výroby vysoce výkonných biosenzorů. S vývojem levných nanomateriálů je biosenzor na bázi

PANI považován za jedno z nejslibnějších zařízení pro monitorování glukózy. Avšak poukazuje na jednu z výzev – životnost biosenzoru. Odborný článek [14] se zabývá modifikovanou elektrodou CPANINS/SPE, která může fungovat jako jednoduché, udržitelné, ekologické a neenzymatické zařízení pro snímání glukózy. Ve vědecké studii [16] se úspěšně vyvinul neenzymatický elektrochemický senzor glukózy založený na syntetizovaném nanokompozitu. AuNPs/PANI/CC elektroda vykazovala vysokou stabilitu, vynikající selektivitu, dobrou citlivost a reprodukovatelnost.

## 4.2 Vědecké studie zabývající se měřením optických vlastností

Kromě měření elektrických vlastností PANI se vědecká komunita zaměřuje i na měření optických vlastností, jelikož PANI nachází uplatnění v oblasti vojenské, vesmírné, automobilové, molekulární elektronice a ve velmi progresivním leteckém výzkumu. Zde se ukazují vhodné vlastnosti PANI, které dokáží absorbovat velkou část viditelné oblasti spektra, ale i infračervené a mikrovlnné záření. To můžeme využít jako maskování proti detekční technice, změna barev u vodivých polymerů může umožnit neviditelnost letadel v nočních hodinách i přes den, právě díky elektrochromní polymerní vrstvě [22][23][24]. V článku [25] se tým zaměřil na měření teplotních změn a vlivů pro PANI film vyrobený *in situ* při teplotním rozsahu od 20 °C do 120 °C. Ve studii [26] bylo testováno vystavení PANI vzorků teplotě od pokojové (30 °C) až po 150 °C po dobu 10 hodin. Při teplotním namáhání od 26.85 °C do 176.85 °C po dobu 60 dní byly studovány optické vlastnosti PANI [27]. Ve studii [28] jsou uvedeny testy pro vybrané polymer-metalické nanokompozity a jejich deriváty (se zlatem, stříbrem) v případě teplotního namáhání do 120 °C, či pro HDPE s nanokompozitem do 180 °C po dobu 15 hodin. Detailnější rozbor postupného zvyšování teplotního namáhání pro tenké filmy s HDPE nebo UHMW-PE od 0 °C do 90 °C byl rovněž pozorován. PANI/ZnO nanokompozity byly vystaveny teplotnímu namáhání o 30 °C po dobu 15 minut, kdy došlo k pozorování jejich charakteristických vlastností [29]. Čistý ZnO, ZnO (dopovaný v HCl), ZnO/PANI (nedopovaný) a ZnO/PANI (dopovaný) byly ihned po 6 hodinách a expozici 100 °C podrobeny testům spektroskopie UV-VIS a hledání absorpčních pásů [30]. Měření optických parametrů PANI různě tenkých filmů při pokojové teplotě 25 °C na čistém křemíkovém substrátu se zaznamenalo v článku [31]. Podle provedeného měření se propustnost a odrazivost studovala ve spektrálním rozsahu 200–2500 nm s použitím počítačově řízeným dvou-paprskovým spektrofotometrem, který má chybovost ve výši 1 %. Různé stupně teplotní stability v rozsahu od 110 °C až po 1100 °C s rychlostí ohřevu 20 °C/min byly studovány pro PANI a PANI/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanokompozitů s různou procentuální příměsí P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [32]. Ve vědeckém článku [33] se popisuje polyanilinový film použitý jako optický senzor pro určování pH. PANI filmy jsou stabilní jak ve vodě, tak i ve vzduchu. Filmy ukazují reverzibilní změnu barvy v oblasti pH 2–12. V odborné studii [34] byl navržen a experimentálně předveden nový senzor pH z optických vláken. Snímací hlava byla založena na povlaku z PANI.

# Kapitola 5

## Praktická část

Teoretická část se zaměřila na problematiku spojenou s vodivým polymerem – polyanilinem (PANI). Praktická část je rozdělena do tří základních bodů podle zadání. První část popisuje vytvoření dvou nových sestav určených pro měření. První sestava přísluší měření odporu či propustnosti světla, druhá nahrazuje měření odrazivosti. V další části je obsažen výzkum polyanilinových vzorků, který navazuje na bakalářskou práci [1]. Jedná se o analýzu elektrických a optických vlastností vrstvy polyanilinu v dlouhodobém časovém intervalu. Poslední část se zabývá prahem poškození vzorků PANI ve spolupráci s výzkumným laserovým centrem HiLASE.

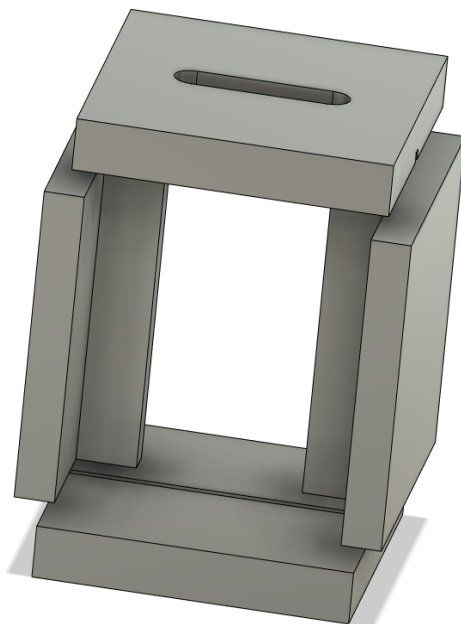
### 5.1 Zařízení pro výzkum elektrických a optických vlastností PANI

#### 5.1.1 Nové zařízení pro měření odporu a propustnosti

Cílem bylo vytvořit zařízení, které se již používalo pro předchozí výzkum elektrických a optických vlastností PANI vzorků. Vzhledem k většímu počtu zkoumaných vzorků se vyrobilo nové zařízení, na kterém se do budoucna může provádět paralelní měření se starou sestavou.

Základem je hliníková komora otevřená ze dvou stran, do které se horním otvorem vkládá vzorek. Na obrázku 5.1 je zobrazen 3D model, jak jednotlivé části vypadají. V přílohách (schéma B.1, B.2, B.3 a B.4) se znázornilo detailní rozpracování částí komory s kótovým popsáním. Na obrázcích 5.3, 5.2 jsou vyfocené reálné části komory a jejich složení. Pomocí vyfrézovaných drážek drží vzorek stabilně s lehkou vůlí, nedochází tak k odření laboratorního sklíčka. Komora je připevněna na železné podstavě, která je od ní odizolovaná blokem sklotexu. Podstava se ukotvila na základní desku společně s ostatními komponenty od firmy Thorlabs. Celá měřicí soustava je zakryta v komoře z plexiskla, nad kterou se vybudoval mechanismus odvádění teplého vzduchu. Složení materiálu hliníkové komory odpovídá AlMgSi podle údajů výrobce. Došlo ke značnému zvětšení rozměrů komory. Uvnitř je daleko větší prostor k manipulaci se vzorky, což zaručí bezchybné posouvání

sestavy vláken pro měření propustnosti světla po celém vzorku. Na předchozím zařízení se optická vlákna občasně dotýkala stěn komory a tyto otřesy mohly způsobit chyby v měření.

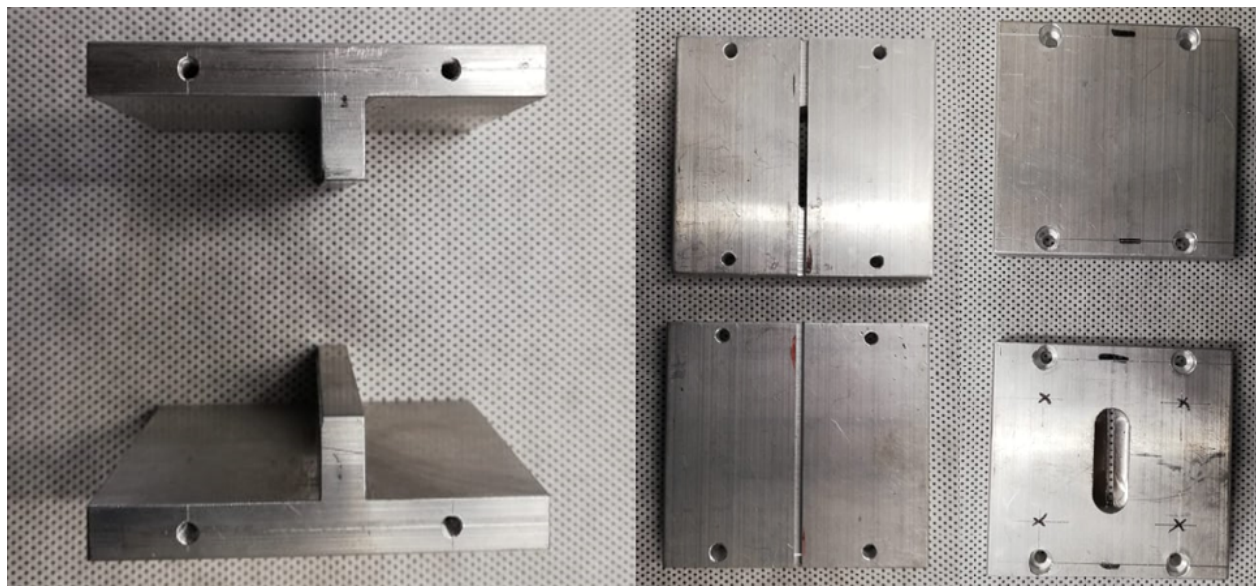


Obrázek 5.1: 3D návrh komory



Obrázek 5.2: Hliníková komora v celku

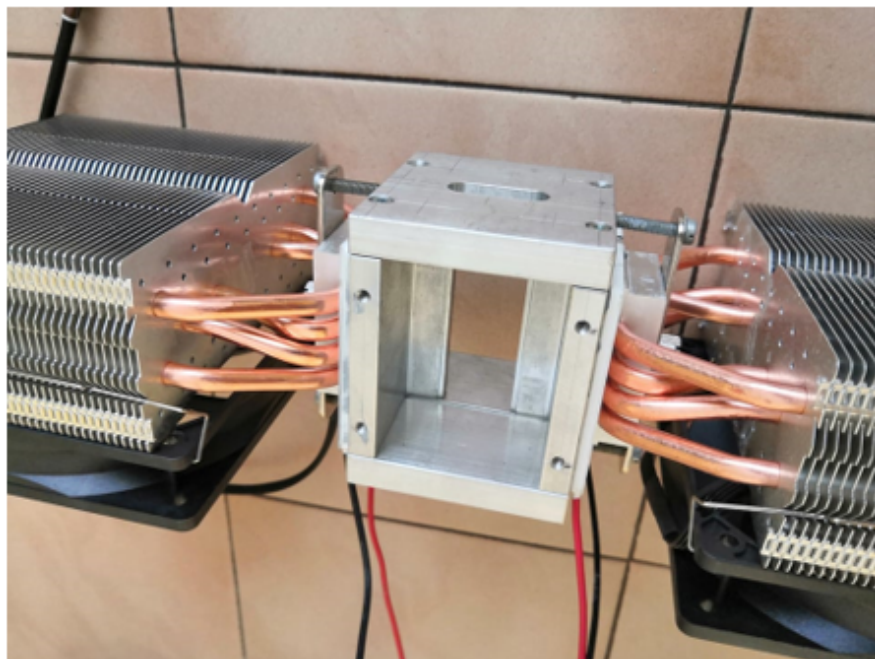




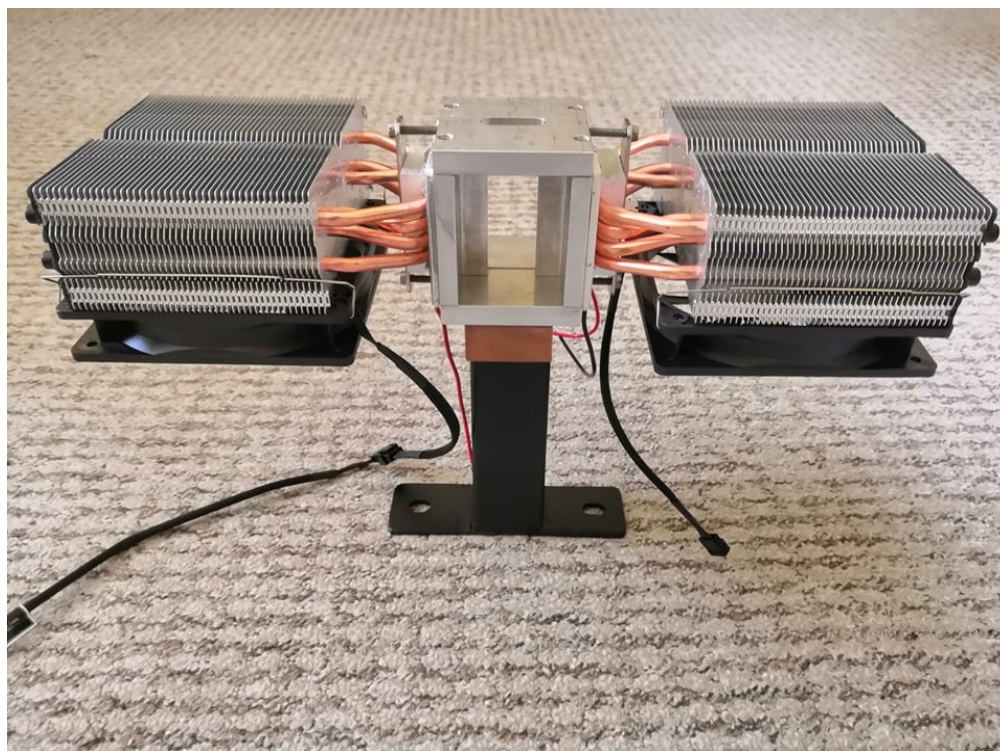
Obrázek 5.3: Jednotlivé části komory

Systém kabelů se důmyslně svedl po podstavě dolů, tak aby nebránil samotnému měření. Vše je navedeno do ukotvené svorkovnice, ze které se jednotlivé kabely vyvádí ven otvorem plexiskla krabice. Do zadní boční strany komory se vyvrtala díra o velikosti teplotní sondy teploměru pro zjišťování aktuálních teplotních podmínek. Z obou bočních stran se přidělaly Peltierovy články, které pokrývají celou plochu hliníkové komory. Slouží k regulaci teploty, díky nim se mohou provádět testy PANI vzorků při zahřívacích nebo chladících procesech. Na Peltierových článcích je přiděleno chladicí zařízení v podobě pasivních chladičů a odvádějících ventilátorů (obrázek 5.5). Tyto chladiče mají měděnou základnu, která odvádí teplo z Peltierova článku. Pomocí čtyř měděných heatpipe trubic, které vycházejí z protějších stran základny, se teplo přenáší dále do žebrované hliníkové části. Při případné opravě lze konstrukci jednoduše oddělat pomocí šroubů, které drží tento blok pevně ke komoře. Vše se spojilo teplovodivou pastou, která zajišťuje lepší přenos tepla mezi komponenty.

Vytvořil se nový systém pro odvádění teplého vzduchu a případné vlhkosti. Z bočních stran přímo proti hliníkové komoře jsou ventilační mřížky, přes které se vhání vzduch do krabice z plexiskla. Boční ventilátory připevněné k pasivnímu chladiči ženou teplý vzduch nahoru, kde je další otvor s připevněným ventilátorem. Tento ventilátor odvádí teplý vzduch z komory ven.

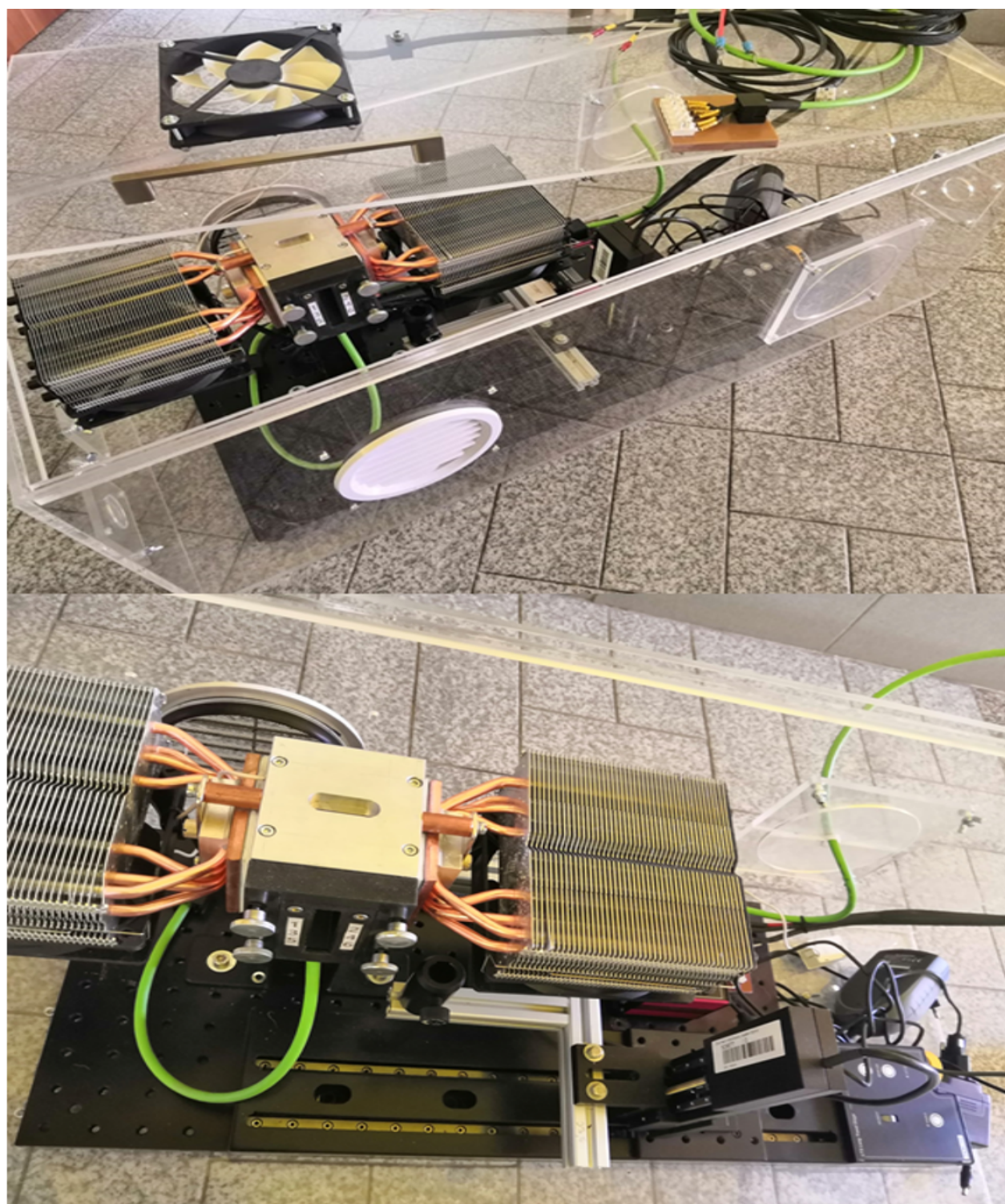


Obrázek 5.4: Hliníková komora s přidělanými Peltierovy články a chlazením



Obrázek 5.5: Zařízení pro regulaci teploty





Obrázek 5.6: Sestava pro měření elektrického odporu a optické propustnosti

#### 5.1.1.1 Použité komponenty

Horizontální posuv:

- Výrobce: Thorlabs
- Model: TS300/M
- Kontrolér s. č.: 45126864
- Typ: lineární pohon v délce 300 mm s integrovaným ovladačem

Vertikální posuv:

- Výrobce: Thorlabs
- Model: MTS50/M-Z8
- Typ: lineární pohon v délce 50 mm
- Kontrolér s. č.: 27254461

Pasivní chladič:

- Výrobce: SilentiumPC
- Model: Fera 3 HE1224
- Rozměry: 155 x 53 x 125 mm
- Počet heatpipes: 4
- Průměr heatpipes: 6 mm

Ventilátor k pasivnímu chladiči:

- Ventilátor: 120 mm ventilátor Sigma Pro
- Ložisko: kluzné
- Rozměry: 120 x 120 x 25 mm
- Maximální otáčky: 1600

Hlavní ventilátor:

- Výrobce: Arctic
- Model: Arctic-Cooling Arctic F14

- Počet pinů: 3
- Rozměry: 140 x 140 x 27 mm
- Maximální otáčky: 1350
- Ložisko: fluidní

Bílý LCD teploměr do panelu:

- Teplotní rozsah: -50° až do + 110°
- Přesnost měření:  $\pm 1-2$  °C
- Rozlišení: 0,1 °C
- Obnova teploty: každé 2 sekundy
- Rozměry:  $48 \times 28 \times 15$  mm
- Čidlo: termistor, sonda z nerezové oceli (vodotěsná)

Teplovodivá pasta Arctic Cooling MX-4:

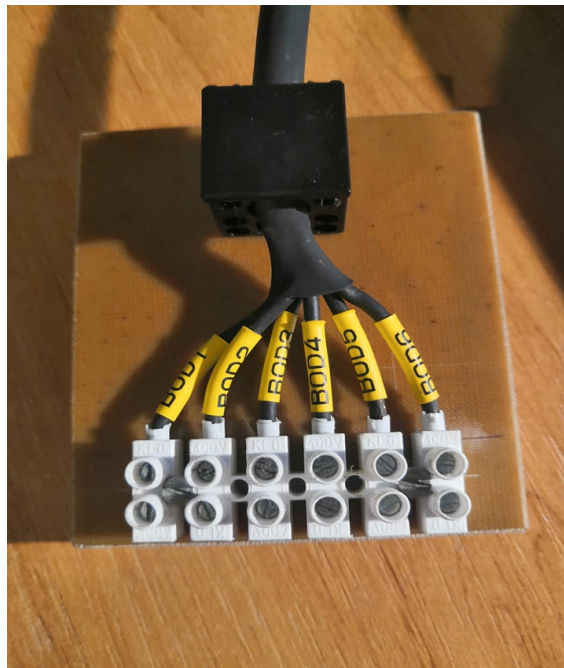
- Tepelná vodivost: 8,5 W/mK
- Viskozita: 870 Pas
- Hustota: 2,5 g/cm<sup>3</sup>

Peltierův článek:

- Označení: TEC1-127300HTS
- Max. vstupní napětí: 16,4 V
- Max. vstupní proud: 30 A
- Max. tepelná výkon: 284,4 W
- Max. tepelný rozdíl: 75 °C
- Max. teplota: 180 °C
- Počet P/N přechodů: 127
- Rozměry: 62 x 62 mm
- Tloušťka: 3,9 mm

### 5.1.1.2 Nový způsob měření odporu

Zásadní změnou prošel způsob měření odporu. Pro novou soustavu se vytvořil plastový rámeček s pomocí 3D tisku. Tento rámeček se vloží do přední části hliníkové komory. Jeho rozměry byly nastaveny podle rozměrů komory. Na bocích rámečku se nachází čtyři dotahovací šrouby, které se přichytí do vytvořených vývrtů komory. Postupným dotahováním docílíme snadného dolehnutí všemi vodivými kontakty na vrstvu PANI vloženého vzorku. Tyto měděné plíšky jsou napevno ohnuty a přidělány do vnitřní dutiny rámečku. Na konci plíšku se nachází kulovitá kontaktní plocha, která dosedá na vrstvu vzorku. Všechny plíšky jsou odpružené, což způsobuje lehčí dotek se vzorkem. Dochází tím k menšímu ničení vrstvy PANI. Velkou výhodou je směřování kontaktů do stejného bodu na vzorku, díky stejnému zakotvení ladících šroubů. K měděné části plíšku se vnitřně připojil stíněný kabel, který je společně s ostatními vyveden spodem rámečku ven. Jednotlivé kabely se svedly do jednoho zeleného svazku, který vede do svorkovnice s označením 1 až 6 (obrázek 5.7). Číselné označení určuje polohu vodivého bodu na vzorku. Daný vzorek může být měřen příčně, podélně, diagonálně podle potřeby. Další výhodou je rychlá manipulace při měření a snadné ladění celého aparátu. Měření s touto metodou může probíhat při pokojové teplotě, zahřívání i chlazení.



Obrázek 5.7: Ukázka svorkovnice s vyvedenými kabely rámečku



### 5.1.1.3 Rámeček

Schránka konstrukce rámečku byla vyrobena z materiálu PET-G (polyetyléntereftalát – glykol). Jedná se o jeden z nejpoužívanějších materiálů pro 3D tisk. Umožňuje snadný tisk. Jeho parametry jsou vysoká houževnatost, solidní pružnost a nízká tepelná roztažnost. Nabízí poměrně velkou teplotní odolnost až do 70 °C. Narozdíl od jiných materiálů je více odolný vůči kyselinám a rozpouštědlům. Písmeno G ve zkratce PET-G označuje glykol, který se přidává během výrobního procesu. Glykol modifikuje vlastnosti PET, aby byl méně křehký, snadnější pro tisk a více průhledný. [56][57]

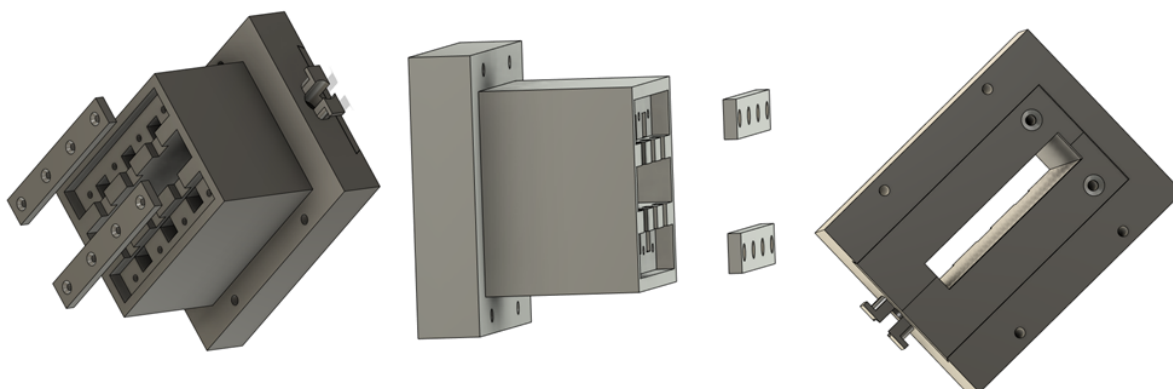
Samotný proces výroby se uskutečnil na 3D tiskárně typu Creality ENDER 3, která umožňuje FDM technologii tisku. Při výrobě v použitém programu Ultimaker Cura 4.8.0 se nastavila vrstva 0,2 mm, výplň 70 %, teplota na trysce 235 °C, teplota na podložce 70 °C a rychlost tisku 60 mm/s. Jeho 3D model můžete vidět na obrázku 5.10 z programu Autodesk Fusion 360. Výsledná reálná podoba rámečku je na obrázcích 5.8, 5.9.



Obrázek 5.8: Zadní strana rámečku připojeného do komory



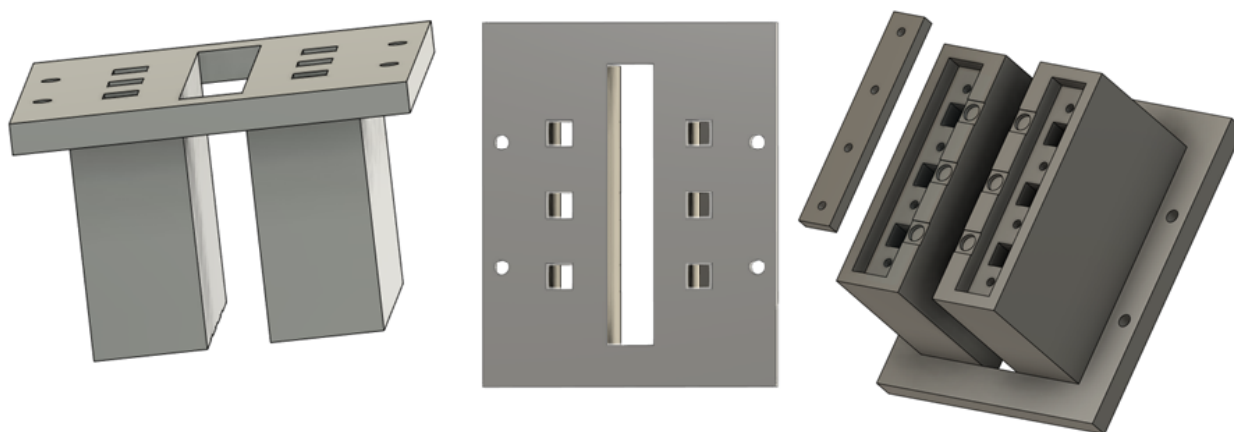
Obrázek 5.9: Přední strana rámečku s měděnými kontaktními body



Obrázek 5.10: 3D model poslední verze rámečku



Před samotným tiskem poslední verze rámečku se připravil návrh prototypu (obrázek 5.11), který se pomocí programu Autodesk Fusion 360 namodeloval. Při manuální práci s prototypem došlo k rozlomení plastu. Prototyp měl problém v nedostatečné pevnosti, která byla odstraněna zvýšením základny rámečku a přidáním bočnic. Původní materiál SPLA je oproti PET-G méně teplotně odolný, tvrdší a křehčí. Tisk prototypu probíhal při stejném nastavení s rozdílem menší výplně 50 %. Dalším důležitou změnou je zabudování všech šesti kabelů do jednoho zeleného svazku. To umožňuje lepší manipulaci s rámečkem. Z původního prototypu vycházelo šest svazků samostatně.



Obrázek 5.11: 3D model rámečku – prototyp

#### 5.1.1.4 Testování měření odporu s rámečkem

Pro testování se využily náhradní vzorky PANI/MMT\_17 a PANI/MMT\_26, jelikož dlouhodobě měřené vzorky PANI byly již v době testování degradované a jejich odpory dosahovaly stovek megaohmů. Postup testování probíhal následovně. Za pokojové teploty se vložil vzorek PANI/MMT\_17 do komory. Přidělal se rámeček do podoby, která je vidět na obrázku 5.8. Plastový rámeček se pomocí dotahovacích šroubů připnul k přední straně komory. Následným dotahováním dolehlo všech šest kontaktů na vrstvu vzorku. Následně se propojil obvod mezi body 1, 2 (příčně\_1) na svorkovnici a výsledná hodnota odporu se zapsala. Změřila se hodnota i mezi body 3, 4 (příčně\_2) a body 5, 6 (příčně\_3). Po zapsání všech hodnot se rámeček opatrně oddělal ze vzorku. Vzorek PANI/MMT\_17 se vytáhnul z komory a opět se vrátil zpět do komory. Celý proces se opakoval dvacetkrát. Stejný proces proběhl u vzorku PANI/MMT\_26. Z naměřených dat se provedlo vyhodnocení použitelnosti měření odporu přes rámeček. V tabulkách 5.1, 5.2 jsou uvedeny naměřené hodnoty elektrického odporu, absolutní odchylka způsobená použitým přístrojem (digitální multimetr Mastech MS8229), průměr výsledků a jejich rozptyl. Závěrem je, že celková chyba všech měření dosahuje maximálně 3,48 %. Způsob měření s rámečkem vykazuje vyhovující hodnoty a může být použitelný pro následné zkoumání nových vzorků.

Tabulka 5.1: Přehled výsledků testování PANI/MMT\_17

Testování funkčnosti rámečku na vzorku PANI/MMT_17						
	Příčně_1		Příčně_2		Příčně_3	
Měření	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]
1	2,88	0,03	1,546	0,013	1,346	0,012
2	2,81	0,03	1,538	0,013	1,338	0,012
3	2,83	0,03	1,575	0,014	1,373	0,012
4	2,81	0,03	1,578	0,014	1,362	0,012
5	2,81	0,03	1,579	0,014	1,368	0,012
6	2,87	0,03	1,536	0,013	1,336	0,012
7	2,88	0,03	1,563	0,014	1,363	0,012
8	2,81	0,03	1,541	0,013	1,341	0,012
9	2,85	0,03	1,536	0,013	1,336	0,012
10	2,87	0,03	1,558	0,013	1,358	0,012
11	2,86	0,03	1,539	0,013	1,339	0,012
12	2,84	0,03	1,565	0,014	1,365	0,012
13	2,85	0,03	1,571	0,014	1,351	0,012
14	2,83	0,03	1,539	0,013	1,339	0,012
15	2,82	0,03	1,546	0,013	1,346	0,012
16	2,88	0,03	1,559	0,013	1,359	0,012
17	2,85	0,03	1,555	0,013	1,355	0,012
18	2,86	0,03	1,567	0,014	1,367	0,012
19	2,82	0,03	1,525	0,013	1,326	0,012
20	2,79	0,03	1,576	0,014	1,372	0,012
<b>průměr</b>	<b>2,84</b>	x	<b>1,555</b>	x	<b>1,352</b>	x
<b>min</b>	<b>2,79</b>	x	<b>1,525</b>	x	<b>1,326</b>	x
<b>max</b>	<b>2,88</b>	x	<b>1,579</b>	x	<b>1,373</b>	x
<b>rozptyl</b>	<b>0,09</b>	x	<b>0,054</b>	x	<b>0,047</b>	x
<b>chyba</b>	<b>3,17 %</b>	x	<b>3,47 %</b>	x	<b>3,48 %</b>	x

Tabulka 5.2: Přehled výsledků testování PANI/MMT\_26

Testování funkčnosti rámečku na vzorku PANI/MMT_26						
	Příčně_1		Příčně_2		Příčně_3	
Měření	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]	R [kΩ]	abs. chyba [kΩ]
1	75,6	0,7	12,91	0,11	5,56	0,05
2	75,7	0,7	12,64	0,11	5,58	0,05
3	76,9	0,7	12,52	0,11	5,65	0,06
4	76,7	0,7	12,57	0,11	5,50	0,05
5	75,7	0,7	12,66	0,11	5,51	0,05
6	75,2	0,7	12,87	0,11	5,49	0,05
7	75,9	0,7	12,77	0,11	5,58	0,05
8	76,8	0,7	12,81	0,11	5,63	0,06
9	77,2	0,7	12,72	0,11	5,67	0,06
10	77,1	0,7	12,68	0,11	5,62	0,05
11	76,9	0,7	12,85	0,11	5,56	0,05
12	76,6	0,7	12,68	0,11	5,50	0,05
13	76,2	0,7	12,63	0,11	5,51	0,05
14	74,8	0,7	12,79	0,11	5,59	0,05
15	75,3	0,7	12,88	0,11	5,63	0,06
16	75,1	0,7	12,81	0,11	5,57	0,05
17	74,9	0,7	12,69	0,11	5,53	0,05
18	76,4	0,7	12,71	0,11	5,61	0,05
19	77,3	0,7	12,76	0,11	5,50	0,05
20	75,8	0,7	12,69	0,11	5,54	0,05
<b>průměr</b>	<b>76,11</b>	x	<b>12,73</b>	x	<b>5,57</b>	x
<b>min</b>	<b>74,8</b>	x	<b>12,52</b>	x	<b>5,49</b>	x
<b>max</b>	<b>77,3</b>	x	<b>12,91</b>	x	<b>5,67</b>	x
<b>rozptyl</b>	<b>2,5</b>	x	<b>0,39</b>	x	<b>0,18</b>	x
<b>chyba</b>	<b>3,28 %</b>	x	<b>3,06 %</b>	x	<b>3,23 %</b>	x

#### 5.1.1.5 Program pro ovládání propustnosti

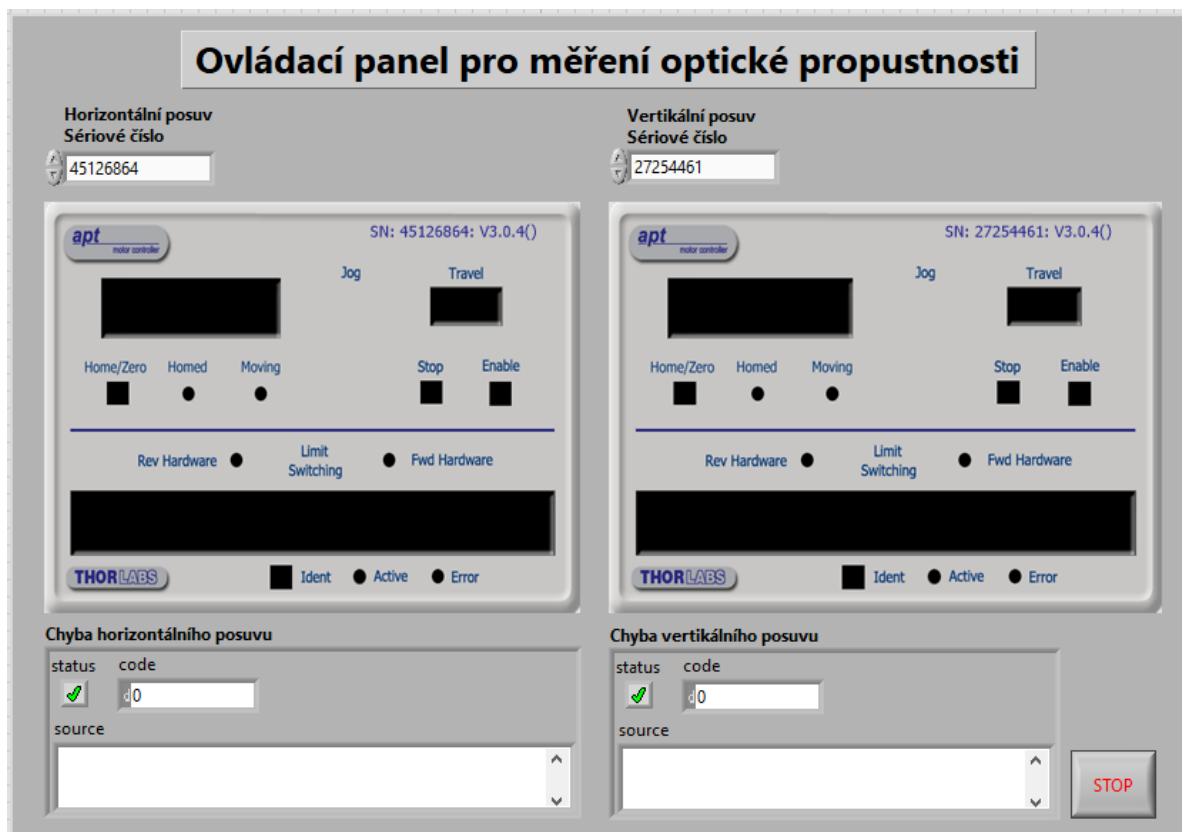
Nově vytvořená soustava slouží i k měření propustnosti. Princip měření zůstává stejný jako u staré sestavy. Ovládání horizontálního a vertikálního posuvu se provedlo v rozhraní softwaru LabVIEW. V rámci tohoto programu byl zajištěn jejich pohyb po celé ploše vrstvy vzorku ve třech řadách. Pomocí programu Safibra DAS 2.0. se zpracovávaly a ukládaly data ze spektrometru. Programy se ovládají zvlášť, proto se vytvořily po každé řadě pauzy v podobě výstupních zpráv z LabVIEW, které zastaví posouvací proces servomotorů. To umožní uživateli pracovat s oběma programy naráz v průběhu měření propustnosti. Předlohou pro vznik nového ovládacího programu v LabVIEW sloužil již funkční program, který se vytvořil v diplomové práci Ing. Václava Dopity [41].

Hlavním prvkem čelního panelu je vstupní pole pro zadání sériových čísel kontrolérů, které slouží jako identifikace použitých ovládacích prvků v podobě KDC101 nebo již zabudovaného ovládání v novém typu horizontálního posuvu od společnosti Thorlabs. Další důležitou částí je rozhraní pro jednotlivé servomotory formou APTConfig systému přidaného do Labview. Parametry pro pohyb se definovaly přímo v kódu programu.

Na obrázcích 5.12, 5.13 jsou zobrazeny rozdíly mezi novým čelním panelem a starým od studenta Ing. Václava Dopity. V porovnání se starým vzhledem došlo ke značnému zvýšení přehlednosti rozhraní. Je jasně definováno, že se jedná o ovládací panel pro měření propustnosti. Do čelního panelu se také přidalo vypisování chyb, které zachytává případné problémy LabVIEW programu při spouštění a průběhu měření.

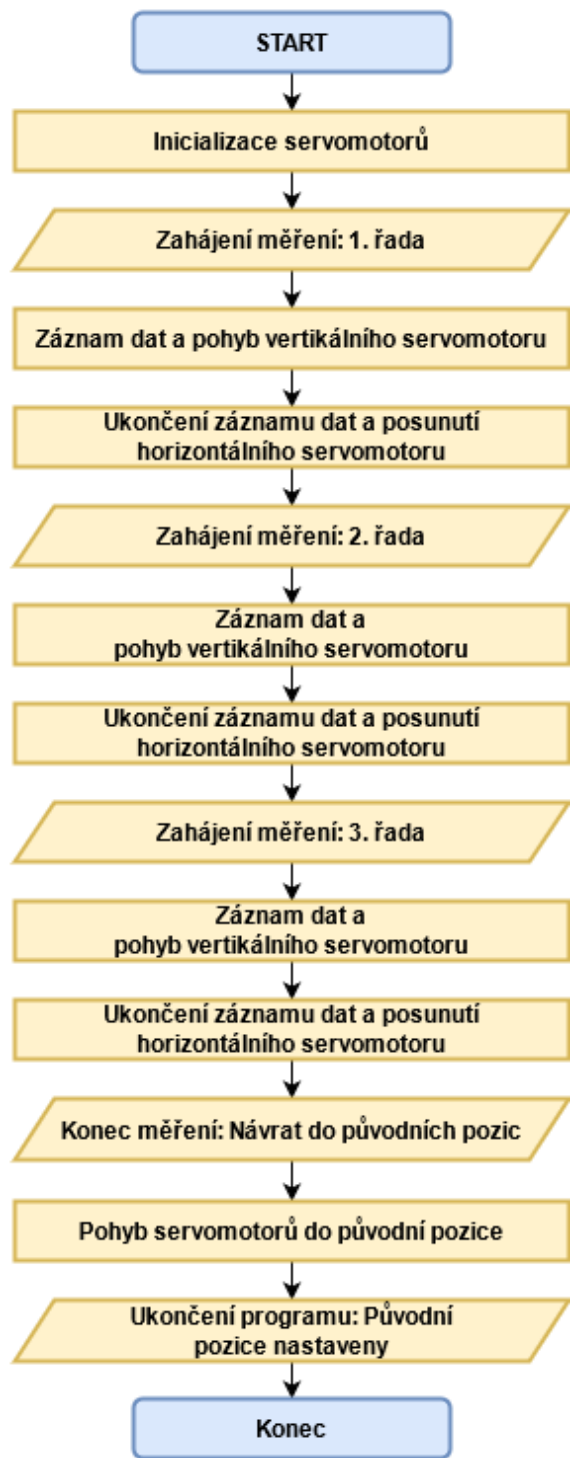


Obrázek 5.12: Čelní panel programu LabVIEW – starý vzhled [1]



Obrázek 5.13: Čelní panel programu LabVIEW – nový vzhled

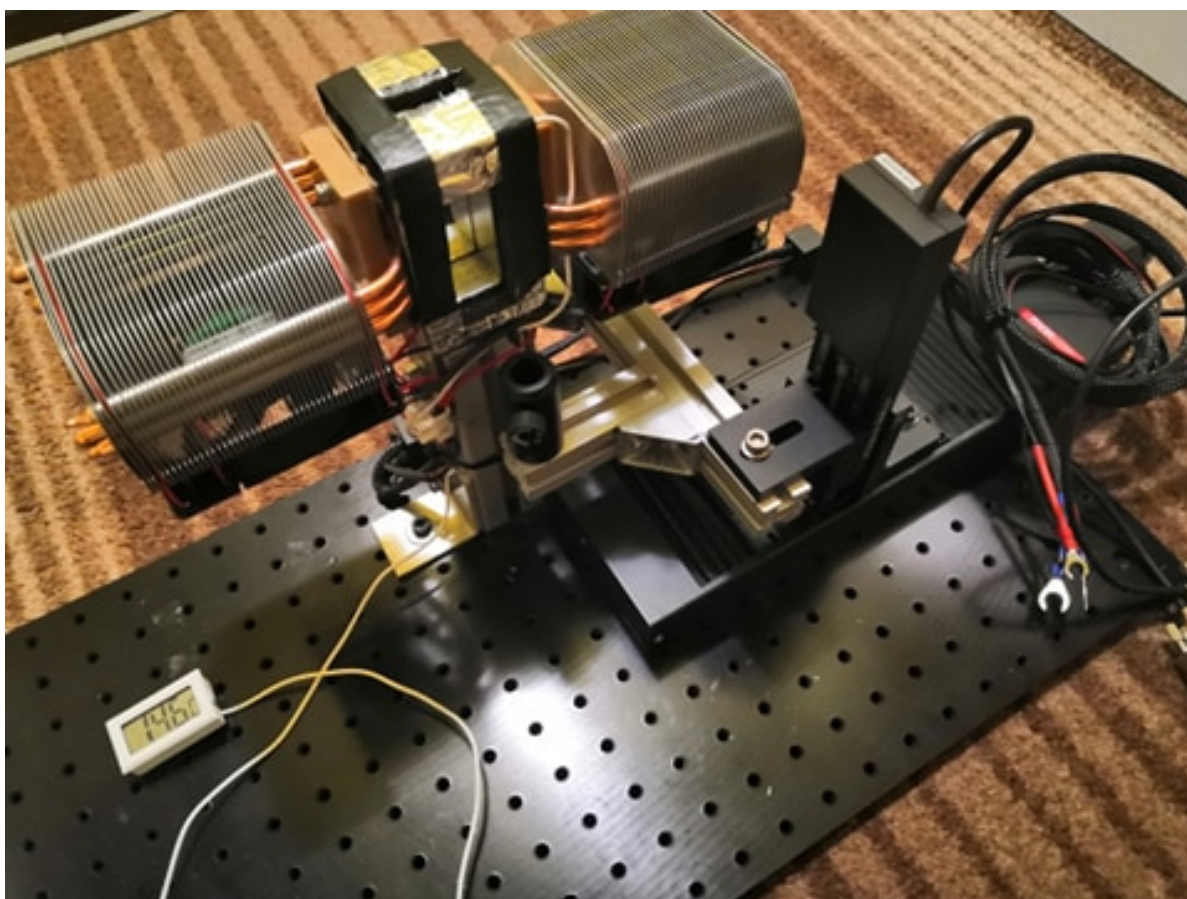
V první části blokového rozhraní kódu se inicializují servomotory. Pomocí vloženého sériového čísla z čelního panelu se načtou. V dalším kroku dojde k nastavení parametrů jako je rychlost kroku, velikost kroku a zrychlení. Celé ovládání se obalilo v bloku flat sequence, kvůli postupnému provedení kroků ve správném pořadí. Jednotlivé funkce jsou na sebe napojeny přes IChanID, což představuje společný synchronizační kanál servomotorů. Po načtení servomotorů se zobrazí úvodní zpráva pro zahájení měření, konkrétně „Zahájení měření: 1. řada“. Každá řada posouvání po vzorku je definována while cyklem, který postupně posouvá vertikální posuv se zadanými parametry. Po dojetí na konec vrstvy vzorku se posune pomocí horizontálního posuvu a program se zastaví další zprávou pro zahájení nové řady. Celkově jsou definované tři řady pro pokrytí celého vzorku. Na konci třetí řady se objeví zpráva „Konec měření: Návrat do původních pozic“ pro resetování všech motorizovaných komponent do původní pozice. Po potvrzení se provede původní konfigurace, zobrazí se zpráva s úspěšným dokončením pozice „Ukončení programu: Původní pozice nastaveny“ a program se ukončí. Pro lepší znázornění postupu programu se vytvořil přehledný vývojový diagram (obrázek 5.14).



Obrázek 5.14: Vývojový diagram – měření propustnosti

### 5.1.2 Původní sestava pro měření odporu a propustnosti

Původní sestava pro měření odporu a propustnosti prošla opravami pro další použití k výzkumu PANI a PANI/MMT vzorků. V první řadě se přilepil snímací senzor teploty hliněné komory, který byl vytržený z jeho původního místa. Následně se vyrobila nová izolační vrstva, která pokrývá a izoluje komoru. Pro Peltierovy články se použila důmyslnější kabeláž s ochranou vrstvou. Pro zlepšení konektivity se zdrojem napájení byly přidělaný očkové úchyty na konce kabeláže. Původní horizontální posuv se důkladněji upevnil k základní desce, aby se neposouval z jeho dané pozice. Na jeho posuvnou plochu se přidělal původní vertikální posuv. Jeho pohybující deska se rozebrala a opravila. Při ukotvení konstrukce s hliníkovým materiálem se pojezdová destička nahnula a došlo k velkému vyosení celé konstrukce. Všechno se vycentrovalo a postavilo s co největší přesností. K základní desce se uchytily ovládací kostky od společnosti Thorlabs, které byly potřebné pro správné fungování řídicího programu v LabVIEW. Vzhledem k nově rekonstruované sestavě pro měření odrazivosti se již nemusí předělávat pro ovládání jiného prvku.



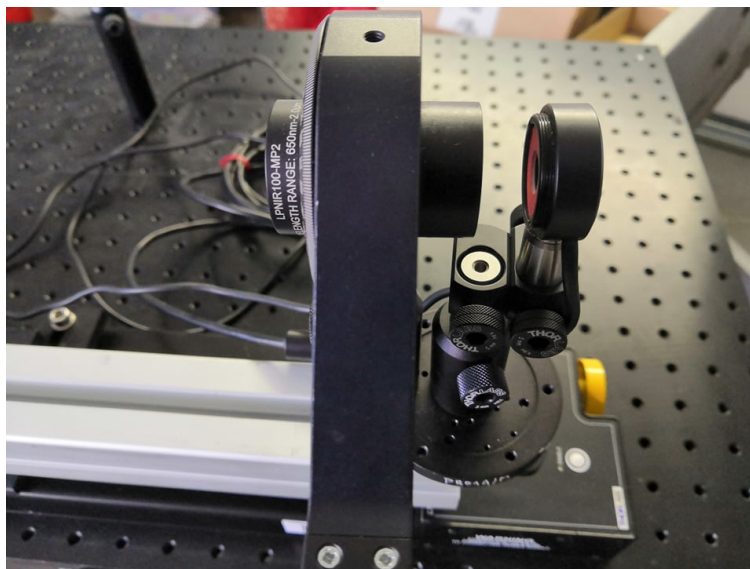
Obrázek 5.15: Opravená stará sestava na měření odporu a spektrální propustnosti [1]



### 5.1.3 Nové zařízení pro výzkum polarizačních vlastností odraženého světelného záření

Velkou rekonstrukcí prošla také sestava pro měření odrazivosti. Ke všem motorizovaným součástkám se vyměnila ovládací kostka KDC101 od společnosti Thorlabs za nový model pro jednodušší aktualizované ovládání. Vyměnil se horizontální posuv za nový model, který má ovládání přímo v sobě. Na něj se připevnila původní konstrukce, která obsahuje na obou stranách motorizovanou natáčecí podstavu a motorizovaný prvek pro otáčení polarizátoru. V levé části se nachází LD dioda, pro kterou se zrenovovala kabeláž s koncovými očkovými úchyty ke zdroji napájení.

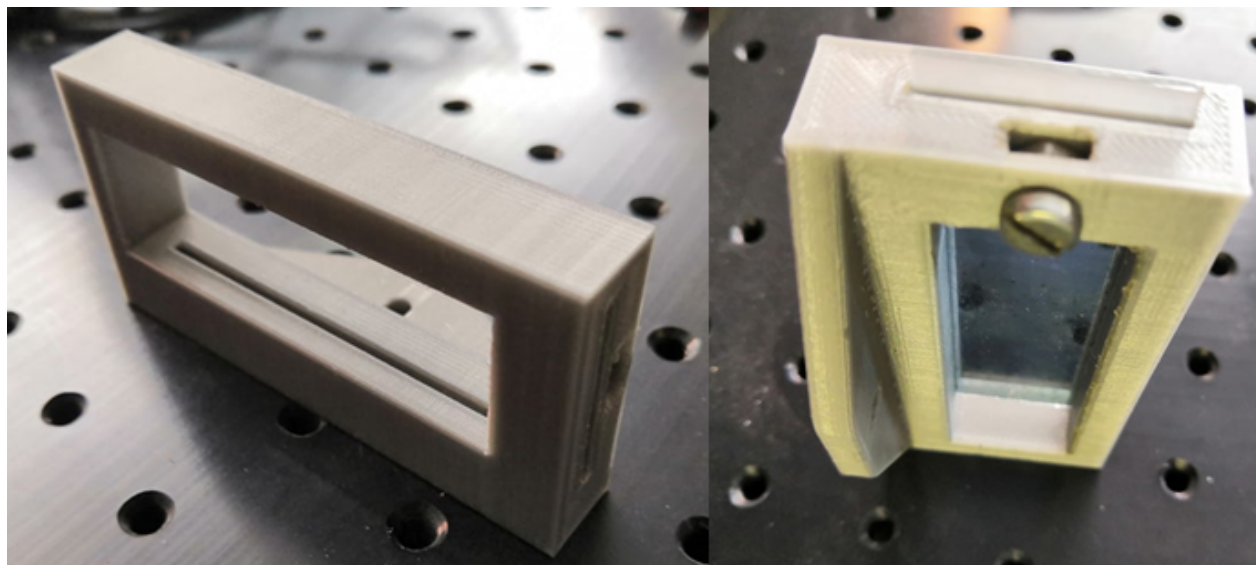
Na pravé straně se nachází měřič výkonu pro odražený laserový paprsek. Původní uchycení kruhové snímací plochy detektoru nebylo úplně ideální, samotný detektor byl našroubovaný do otáčivé konstrukce s polarizátorem, takže se v průběhu měření otáčel stejně jako polarizátor. Problém nastal v jeho vycházejícího kabelu, který se ovinul okolo něj a mohl způsobit lehké tahání celé sestavy. Dalším problémem do budoucna by mohlo být poškození detektoru, proto došlo k předělání původní konstrukce. Řešení můžete vidět na obrázku 5.16. Detektor se připevnil bokem a vycentroval se na střed souběžně s polarizátorem. Pro případné ovlivňování okolním parazitním světelným zářením se volná část přikryje, aby nedošlo zavedení chyby měření do měřených výsledků.



Obrázek 5.16: Samostatně přidělaný detektor výkonu

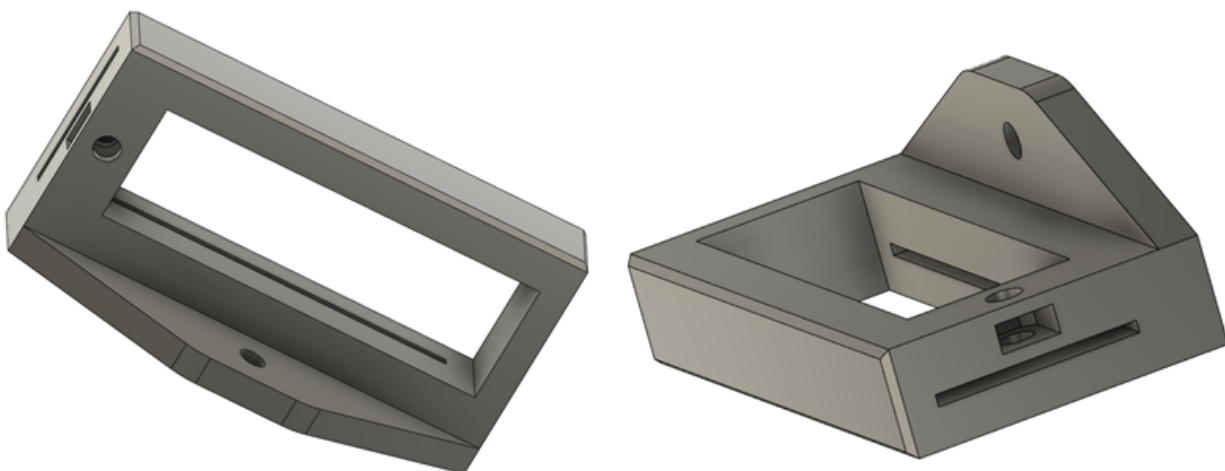
Hlavní změnou prošla stabilizační sestava na uchycení vzorku. Proces uchycení nebyl úplně přesný. Vzorek se vkládal doposud podle lidského nejlepšího odhadu. Samotné utahování a nastavování vzorku do vodorovné pozice byla zdlouhavá a nešlo zaručit úplně stejnou polohu vzorku při dalším měření. Dalším problémem bylo ničení vrstvy polymeru při utahování vzorku k přední hraně. Tato konstrukce se nahradila novou za použití 3D tisku. Jedná se o světle šedivý rámeček, do kterého se z boku zasune vzorek (obrázek 5.17).





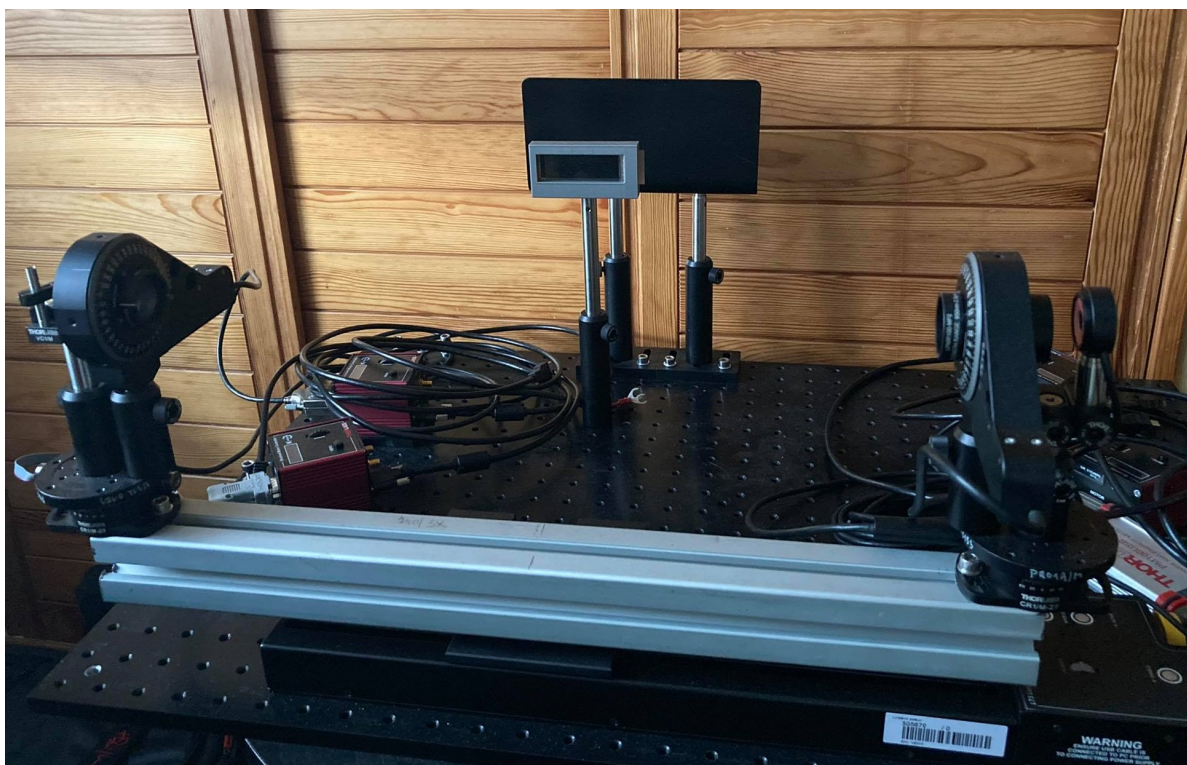
Obrázek 5.17: Pohled na rámeček pro stabilní uchycení vzorku

Rámeček se vymodeloval v programu Autodesk Fusion 360 (obrázek 5.18). Vyrobil se z materiálu PET-G značky PRINT WITH SMILE. Parametry tisku se nastavily podle doporučení výrobce. Teplota tisku se udržovala na 235 °C a teplota podložky na 70 °C. Výplň vrstvy se zvolila na 60 % a výška vrstvy odpovídá 0,2 mm. Doba tisku trvala přibližně 8 hodin se základní rychlostí tisku 60 mm/s.



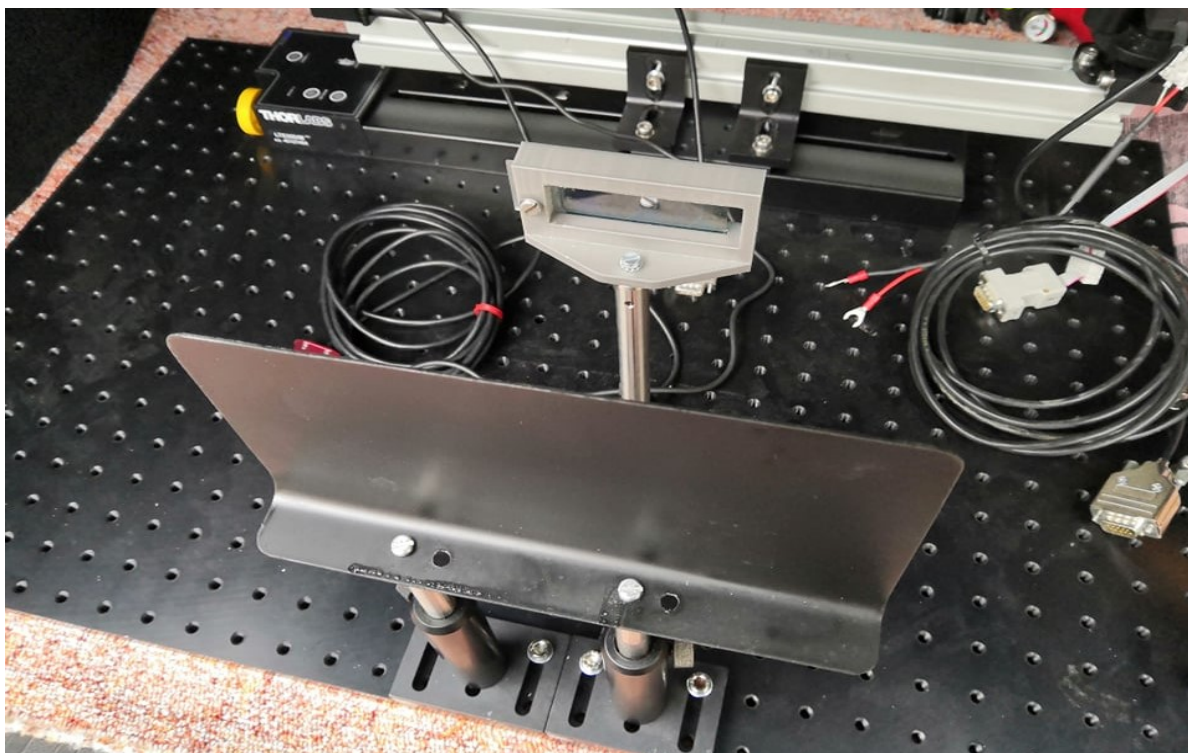
Obrázek 5.18: 3D model rámečku pro uchycení vzorku

Vzorek má lehkou vůli po vsunutí a zastaví se vždy ve stejném místě. Pro lehké vsunutí se starají navádějící drážky uvnitř rámečku. Celá konstrukce se navrhla tak, aby umístěný vzorek byl pevně stabilizovaný při každém měření ve vodorovné poloze vůči laserovému paprsku a nedošlo k jeho naklonění. Pro případné ladění se ze zadní strany přidělal dotahovací šroubek. Z obou stran je plastový rámeček průhledný. Laserový paprsek, který se pohybuje po vrstvě PANI, prochází dál skrz vzorek. Zachytává ho nově přidaná konstrukce plechu zastříkaného matnou černou barvou pro zvýšení absorpce a rozptýlení laserového paprsku (obrázky 5.19, 5.20). Krycí deska dosahuje rozměrů 20 x 10 cm, kvůli pokrytí celého pohybu po vzorku. Hlavním důvodem bylo zamezit putování paprsku po místnosti.

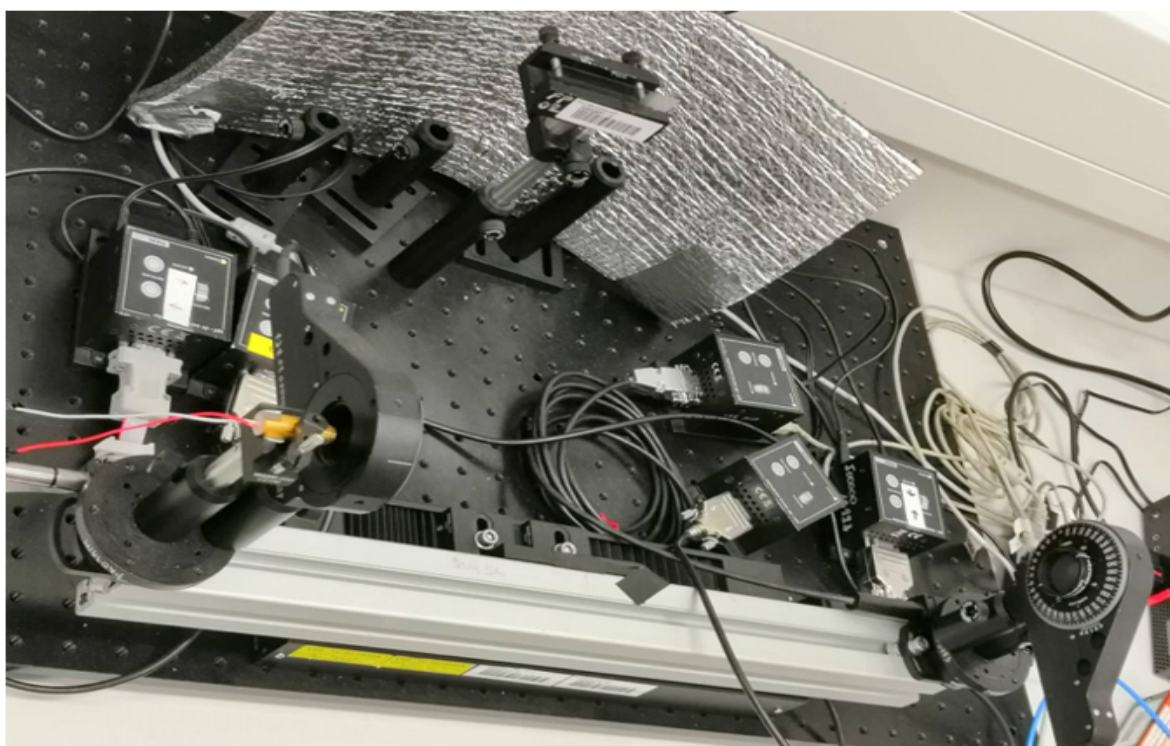


Obrázek 5.19: Přední pohled na sestavu odrazivosti





Obrázek 5.20: Zadní pohled na sestavu odrazivosti



Obrázek 5.21: Původní sestava odrazivosti

#### 5.1.3.1 Použité komponenty

Horizontální posuv:

- Výrobce: Thorlabs
- Model: TS300/M
- Typ: lineární pohon v délce 300 mm s integrovaným ovladačem
- Kontrolér s. č.: 45127464

Rotační servomotor pro zdroj a detektor:

- Výrobce: Thorlabs
- Model: CR1-Z6
- Typ: rotační pohon v rozsahu  $360^\circ$
- Kontrolér s. č.: 27255014 (zdroj), 27505439 (detektor)

Rotační servomotor pro polarizační filtr na zdroji a detektoru:

- Výrobce: Thorlabs
- Model: PRM1-Z8
- Typ: rotační pohon v rozsahu  $360^\circ$
- Kontrolér s. č.: 27254984 (zdroj), 27254820 (detektor)

Zdroj laserového světla:

- Typ: Laserová dioda s optikou
- Vlnová délka: 650 nm
- Typ paprsku: kulatý 4 mm
- Výkon: 4 mW
- Proud: 35 mA

Detektor:

- Výrobce: Thorlabs
- Snímač: S120VC

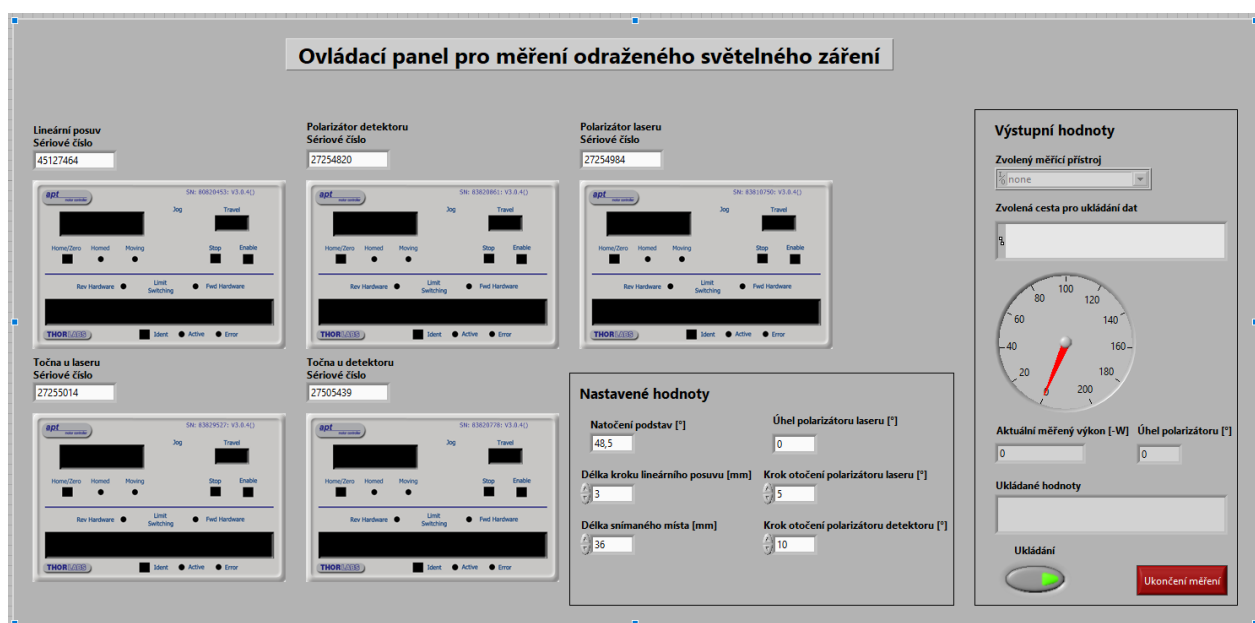
- Šířka pásma: 200–1100 nm
- Maximální snímaný výkon: 50 mW
- Řídící jednotka: PM100USB
- Připojení k PC: USB

### 5.1.3.2 Program pro ovládání sestavy

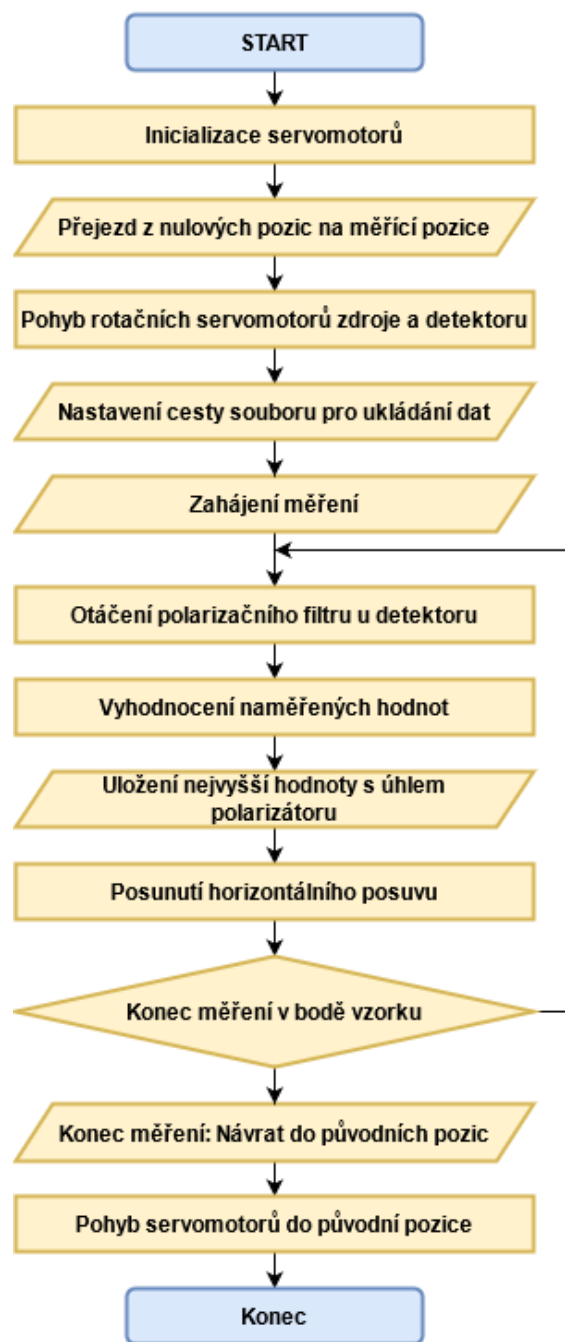
Další změnou prošel ovládací program LabVIEW, který řídí celé měření odrazivosti. Opět se vycházelo ze starého programu od Ing. Václava Dopity, jež se používal při dlouhodobém měření vzorků PANI i PANI/MMT. V tomto případě se ovládá pouze program LabVIEW. Zajišťuje všechny operace se servomotory nebo vyhodnocování a ukládání potřebných hodnot odraženého výkonu s úhlem polarizátoru.

Na čelním panelu se zobrazují APT moduly pro ovládání dostupných servomotorů, ke kterým je přiděleno sériové číslo kontroléru a příslušný název ovládaného zařízení. Toto tvoří jednu ze tří sekcí čelního panelu. Další část představuje nastavování parametrů měření. Jedná se o úhel natočení podstav, krok otočení polarizátoru, délku snímaného místa a délku kroku lineárního posuvu. Poslední oblast představuje zobrazení wattmetru v podobě přesné hodnoty snímaného výkonu a příslušného úhlu polarizátoru či ve větším grafickém zobrazení pro rychlejší aktuální přehled při měření odrazivosti. Další důležité kolonky jsou pro nastavení měřiče výkonu a cesty, kam se mají ukládat naměřená data do souboru. Oproti starému vzhledu došlo ke zvýšení přehlednosti. Lépe se uspořádalo označení jednotlivých komponent a jejich sériových čísel. Pro nového uživatele bylo matoucí vepsání sériového čísla, aby program fungoval správně. Pro správné fungování měřiče výkonu se musely nainstalovat drivery a nastavit USB port. Používal se typ PM100USB od společnosti Thorlabs.

Samotný kód LabVIEW programu zůstal zachovaný. Všechny servomotory jsou propojené ve stejném kanále pomocí IChanID. V první části kódu se opět načítají motorizovaná zařízení pomocí sériového čísla a nastavují se jim příslušné parametry. Po jejich načtení se zobrazí zpráva „Přejezd z nulových pozic na měřicí pozice“, která nastaví do nulových či měřících pozic veškeré motorizované zařízení. Následně se zobrazí upozornění pro nastavení cesty na ukládání naměřených dat. Horizontální posuv se přesune o nastavený krok z čelního panelu a dojde k otáčení polarizátoru o 360°, který se otáčí taktéž podle nastavené hodnoty z čelního panelu. V programu se následně vyhodnotí všechny naměřené hodnoty. Vybere se ta nejvyšší zapsaná hodnota naměřeného výkonu a společně s příslušným úhlem natočení polarizátoru se zapíše do souboru. Po dokončení polarizátoru na 360 stupňů se horizontální posuv posune znova o stejný krok a celý proces se opakuje. Výsledný soubor obsahuje 14 hodnot obdrženého výkonu s úhlem polarizátoru. Po ukončení procesu se zobrazí zpráva: „Konec měření: Návrat do původních pozic“. Na obrázku 5.23 níže je zobrazen přehledný vývojový diagram postupu programu.



Obrázek 5.22: Čelní panel programu LabVIEW – odrazivost



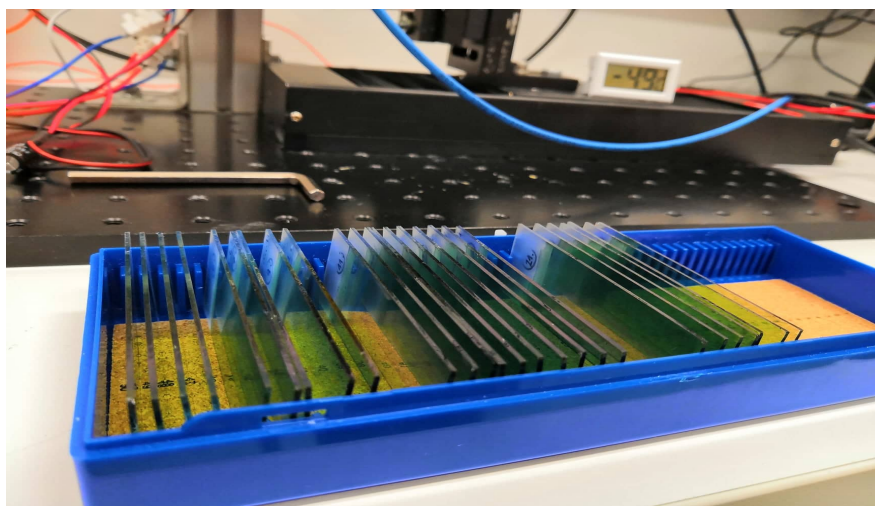
Obrázek 5.23: Vývojový diagram – měření odrazivosti

## 5.2 Navazující studium degradačních procesů vzorků PANI

Tato kapitola navazuje na bakalářskou práci [1] v měření optických a elektrických vlastností polyanilinových vzorků v dlouhodobém časovém horizontu. Vzorkem je myšleno speciální laboratorní sklíčko (BK7 borosilikátové sklo) o rozměrech 76 mm x 26 mm x 1 mm, na které se nanese vrstva polyanilinu. Vytvořilo se 30 vzorků, které se rozdělily do tří skupin. Jejich přesný postup výroby byl popsán v bakalářské práci [1]. Každá skupina obsahovala 10 vzorků PANI. První sada PANI\_1–10 se vytvořila 28. 1. 2019 a sloužila k měření za pokojové teploty. Druhá skupina PANI\_11–20 se vyrobila 21. 1. 2019 pro výzkum vlastností při zahřívání vzorku. Předem stanovená teplota zahřívání byla 55 °C. Poslední část vzorků PANI\_21–30 se využila na výzkum v chladicích podmínkách, které nabývaly až -5 °C. Jejich zhotovení proběhlo 30. 1. 2019.

Vzorky PANI se rozdělily na základě výzkumu předchozích studentů, při kterém probíhalo zkoumání pokojové teploty, zahřívání či chlazení na jednom stejném vzorku. To mohlo značně ovlivnit výsledná data. Společně s PANI vzorky probíhalo měření vzorků PANI/MMT. Avšak tyto nanokompozity jsou obsahem jiné diplomové práce.

Měření probíhalo od jejich data výroby až po změny charakteristických vlastností PANI vrstvy, např. v podobě značného nárůstu odporu. Vzhledem k jeho časové náročnosti se používalo vždy pět prvních vzorků od každé skupiny. Zbylé vzorky sloužily jako rezerva při případném porušení či zničení v průběhu dlouhodobého výzkumu. Všechna měření probíhala na zautomatizovaných měřicích sestavách, které se na začátku opravovaly pro zajištění správné funkčnosti. Opravy byly taktéž zaznamenány v bakalářské práci [1].



Obrázek 5.24: Krabíčka na uchování vzorků [1]

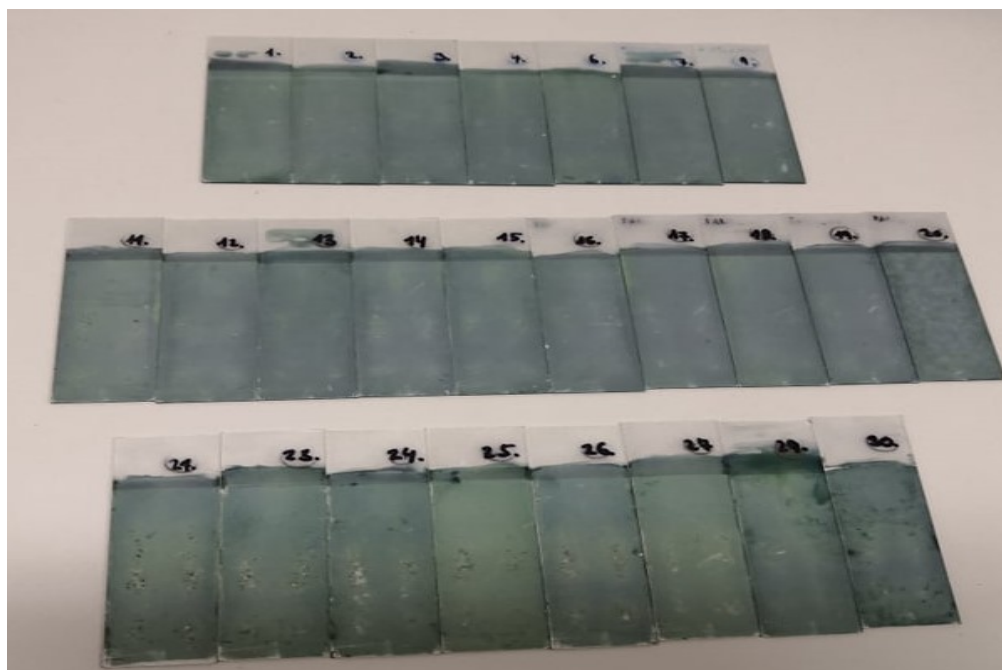
Na obrázku 5.25, 5.26 a 5.27 můžete vidět porovnání vzhledu vzorků v čase. Na první pohled se liší v jistém opotřebení a změnou jejich průhlednosti. Hlavní změnou je zbarvení vzorku. Na začátku mají vzorky zelené zabarvení, které můžeme definovat emeraldinovou solí (zelená, vodivá).



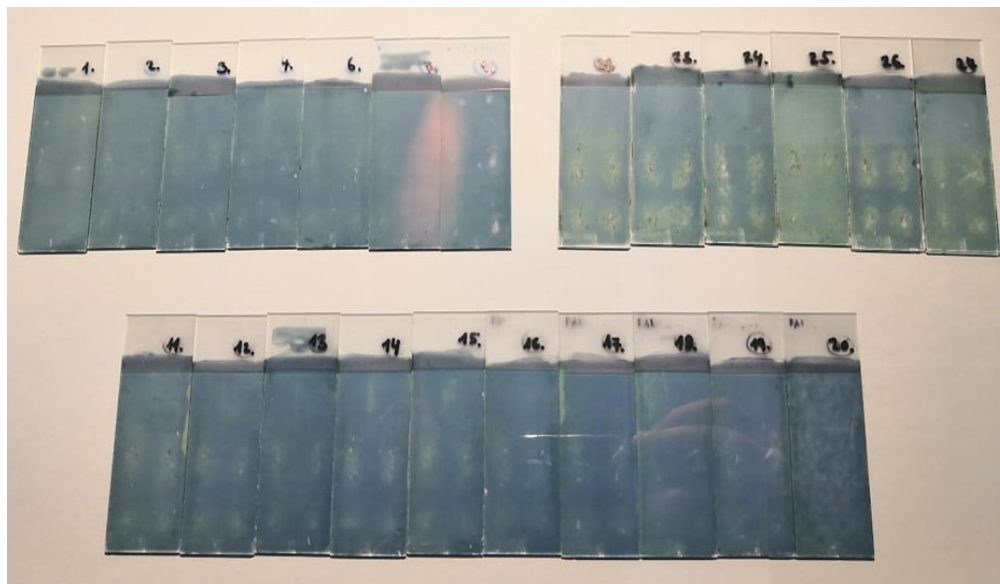
Postupným přechodem do modrého zabarvení se ztrácí nosiče náboje, díky kterým dochází k vodivosti materiálu. Jedná se o emeraldinovou bázi (modrá, nevodivá).



Obrázek 5.25: Stav vzorků – 10. 3. 2019 [1]



Obrázek 5.26: Stav vzorků – 12. 1. 2020



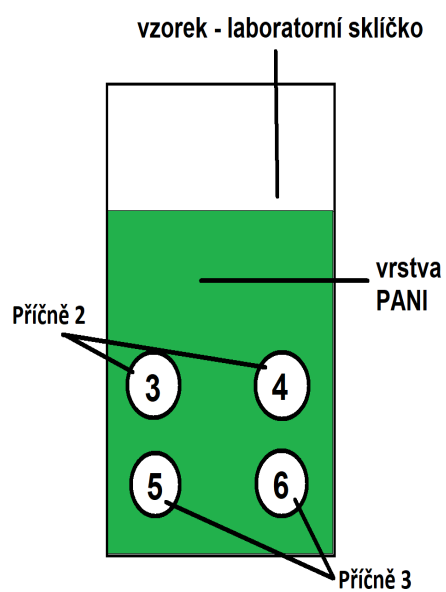
Obrázek 5.27: Stav vzorků – 21. 5. 2020

### 5.2.1 Měření elektrického odporu

První ze zkoumaných vlastností PANI vrstvy byl elektrický odpor. K dlouhodobému výzkumu odporu se nadále používala původní sestava, která je popsána detailně v bakalářské práci [1]. Pomocí regulace proudu na zdroji se zvyšoval či snižoval výkon Peltierových článků, které v hliníkové komoře způsobily patřičné změny teplot. Daný vzorek se vložil otvorem doprostřed hliněné komory a po určité době ustálení teplot se proměřil. Pro zachování způsobu a metodiky měření se na vzorcích PANI používaly nadále výstupy multimetru UT70A od výrobce UNI-T s rozsahem  $200\ \Omega$  až  $2000\ M\Omega$ , na jehož kontaktních plochách byla nalepena vodivá pryž (silikonový kaučuk s obsahem Ni-grafitu). Vodivá pryž měla  $0,5\ mm$  tloušťku a objemovou rezistivitu  $0,2\ \Omega/cm$ . Oba konce se přikládaly na předem ustanovená místa vrstvy polyanilinu. Pro PANI vzorky se používalo označení příčně\_2 a příčně\_3. Na obrázku 5.29 můžete vidět rozložení a jednotlivé pozice tohoto dvoubodového měření na laboratorní sklíčku s vrstvou PANI. V kombinaci měření čistého PANI a PANI/MMT se testovalo celkem 60 vzorků v jednom měření za různých teplotních zatíženích, což značně zvyšovalo časovou náročnost výzkumu. Výhodou tohoto způsobu měření byla rychlost a manipulace. Avšak použití této dvoubodové metody přináší značné nepřesnosti z pohledu nezajištění přesných kontaktních bodů v průběhu dlouhodobého výzkumu.



Obrázek 5.28: Ukázka způsobu měření [1]



Obrázek 5.29: Ustanovené body pro měření odporu na PANI vrstvě [1]

Nejprve se proměřovaly všechny vzorky PANI při pokojové teplotě, aby nedošlo k ovlivnění jinou teplotou po zapojení Peltierových článků. Pro zahřívání (55 °C) se nastavovaly hodnoty 3,8 V a 2,8 A na zdroji. Po otočení polaritu na zdroji se dosáhlo opačného efektu, a to chlazení. Jednotlivé teploty se postupně ladily až do -5 °C. Pro nastavení konkrétních hodnot nalezneme nastavení proudu a napětí v tabulce 5.3. Peltierovy články potřebují mít dostatečně kvalitní tepelný odvod v podobě chladiče, proto se zde zvolil pasivní chladič společně s ventilátorem. Bez chlazení by mohlo rychle dojít k jejich poškození.

Tabulka 5.3: Přehled nastavovaných hodnot zdroje pro požadovanou teplotu

Požadovaná teplota [°C]	Napětí na zdroji [V]	Proud na zdroji [A]
55	3,8	2,8
10	3,2	2,9
5	4,2	4
0	6,2	6,1
-2,5	7,3	7,2
-5	9,6	9,5

### 5.2.2 Vyhodnocení naměřeného odporu

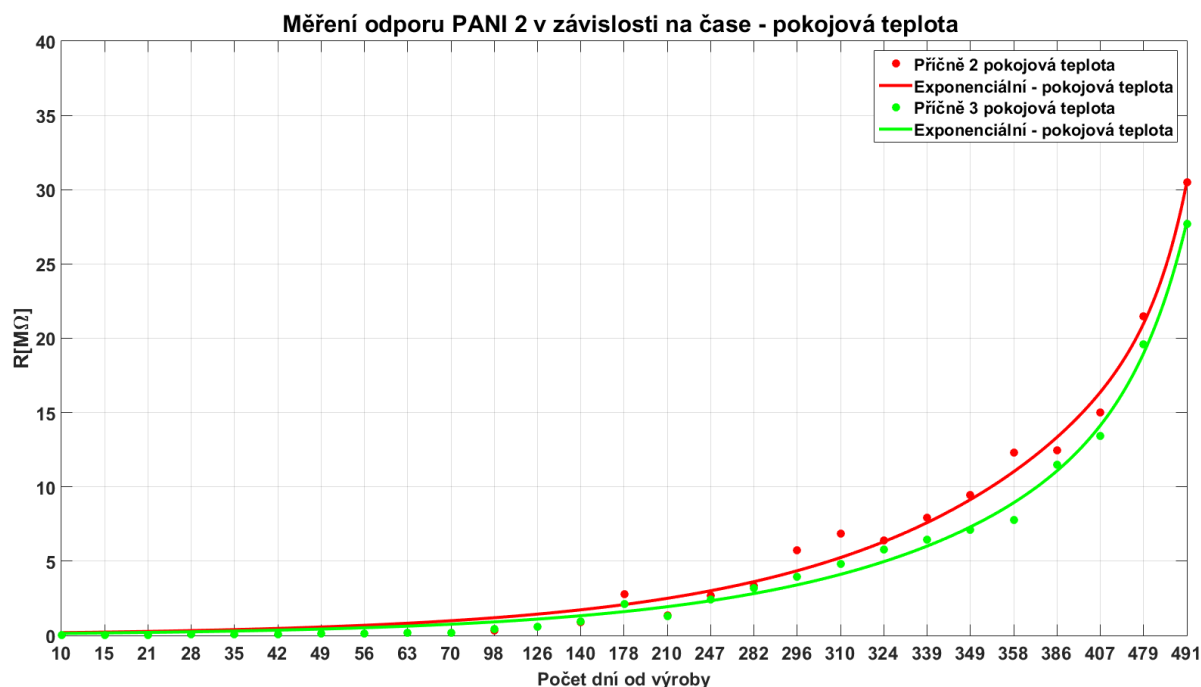
Dlouhodobý výzkum a vyhodnocování změn elektrického odporu započal 7. 2. 2019. Poslední měření pro bakalářskou práci proběhlo 8. 4. 2019. V návaznosti na tato měření se pokračovalo ve studiu dynamických změn odporu po delší dobu, které mohou ukázat na to, zda dané typy nanokompozitů jsou vhodné (mají stabilní vlastnosti) z dlouhodobého hlediska pro nějaké aplikační využití. Z důvodu degradace vrstvy polyanilinu se 21. 5. 2020 ukončilo měření vzorků PANI\_11–20, vyhrazených pro zahřívání. Posléze 2. 6. 2020 se přestaly měřit vzorky PANI\_1–10, určené pro pokojovou teplotu. Sada PANI\_21–30 se proměřovala do 30. 7. 2020, vyjma vzorků PANI\_25 a PANI\_27. Na začátku výzkumu se stanovilo, že se elektrický odpor bude měřit přibližně do 35 MΩ.

Z naměřených výsledků se vykreslily grafy pomocí programu MATLAB, které srovnávají vývoj všech třech skupin. Pro vykreslení jednotlivého grafu byla použita exponenciální rovnice. Pod jednotlivými grafy se uvedla příslušná tabulka s exponenciální regresní funkcí a faktorem spolehlivosti  $R^2$ . Dvoučlenná exponenciální regresní rovnice byla vybrána na základě kompromisu mezi složitostí funkce a přesností proložení. Exponenciální typ se zvolil z důvodu exponenciálně stoupající tendence elektrického odporu.

Postupem času se naměřený elektrický odpor zvyšoval, což odpovídá zhoršující se vodivosti. Hlavním faktorem byla zejména degradace materiálu, velká četnost používání a manipulace se vzorky, úbytek elektronů jako volného nosiče náboje nebo rozdílné teplotní podmínky vzorků.

Pro vyhodnocení dat při pokojové teplotě se vybral vzorek PANI\_2 ze skupiny PANI\_1–10 (graf 5.30), ze sady PANI\_11–20 se zvolil PANI\_15 (graf 5.31) a z poslední skupiny PANI\_23 (graf 5.32). Jejich grafické zpracování obsahuje závislost naměřeného odporu při pokojové teplotě

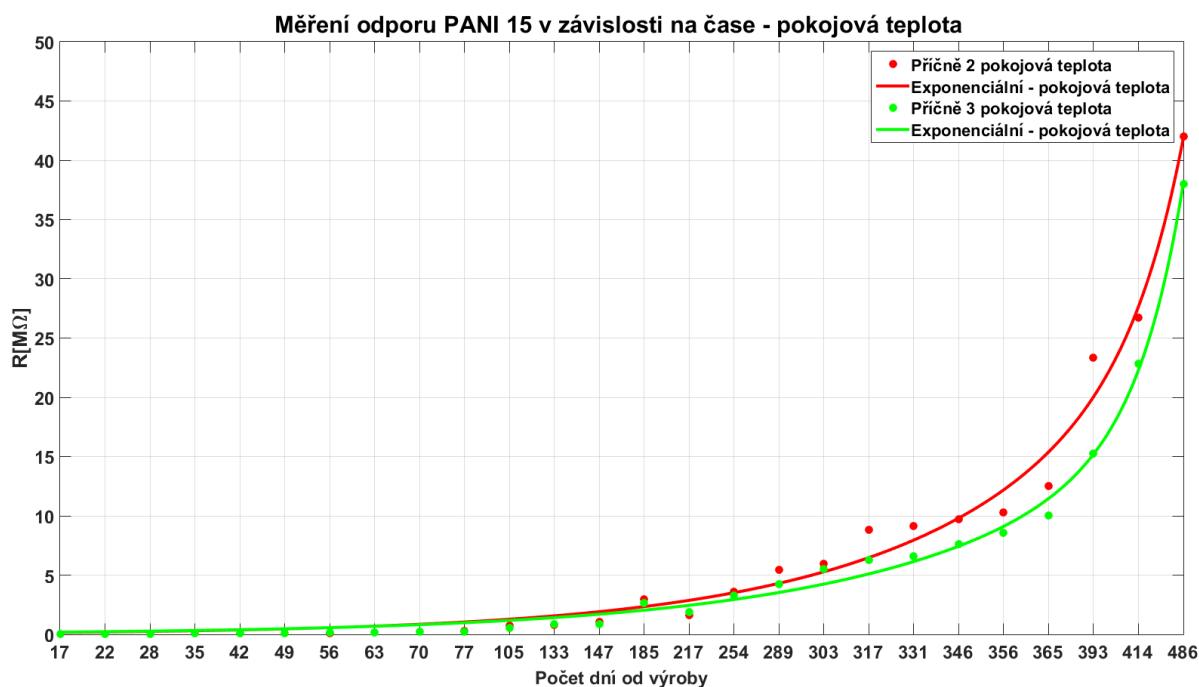
na času (počtu dní od výroby vzorků). Zpočátku měření se hodnoty odporu pohybovaly pod 50 k $\Omega$ . Při konečném měření bakalářské práce (8. 4. 2019) se skupina PANI\_1–10 výsledkově nacházela mezi 151–227 k $\Omega$ , vzorky určené pro chlazení PANI\_21–30 nabývaly nižších i podobných hodnot, a to v rozmezí 83–232 k $\Omega$ . Skupina PANI\_21–20 vykazovala daleko větší hodnoty odporu, pohybující se mezi 222 až 325 k $\Omega$ . V průběhu dalšího měření se drží podobný směr. Naměřený odpor u vzorků PANI\_21–30 oproti ostatním skupinám vykazuje jednoznačně nižší hodnoty. Stejně tomu tak je i v následujících měřeních. Sada PANI\_1–10 se vykazuje nižšími naměřenými hodnotami odporu než u skupiny PANI\_11–20. Daleko pod nimi se nachází výsledné hodnoty sady PANI\_21–30. Zajímavým poznatkem je, že vzorky určené pro chlazení vydržely daleko delší dobu. Poslední měření bylo provedeno 547 dní od jejich výroby. V průběhu dlouhodobého výzkumu mohly chladicí procesy do značné míry ovlivnit strukturu vrstvy PANI. V porovnání s PANI\_1–10 (491 dní) a PANI\_11–20 (486 dní) se jedná o značný rozdíl, téměř dvou měsíců. Skupina určená pro zahřívání se naopak postupně čím dál více odlišovala vyššími hodnotami elektrického odporu a degradovala dříve než ostatní. Obecně můžeme říct, že zvýšené teplotní podmínky mají negativní vliv na polymerní materiály.



Obrázek 5.30: Graf naměřeného odporu v čase pro PANI\_2 za pokojové teploty

Tabulka 5.4: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.30

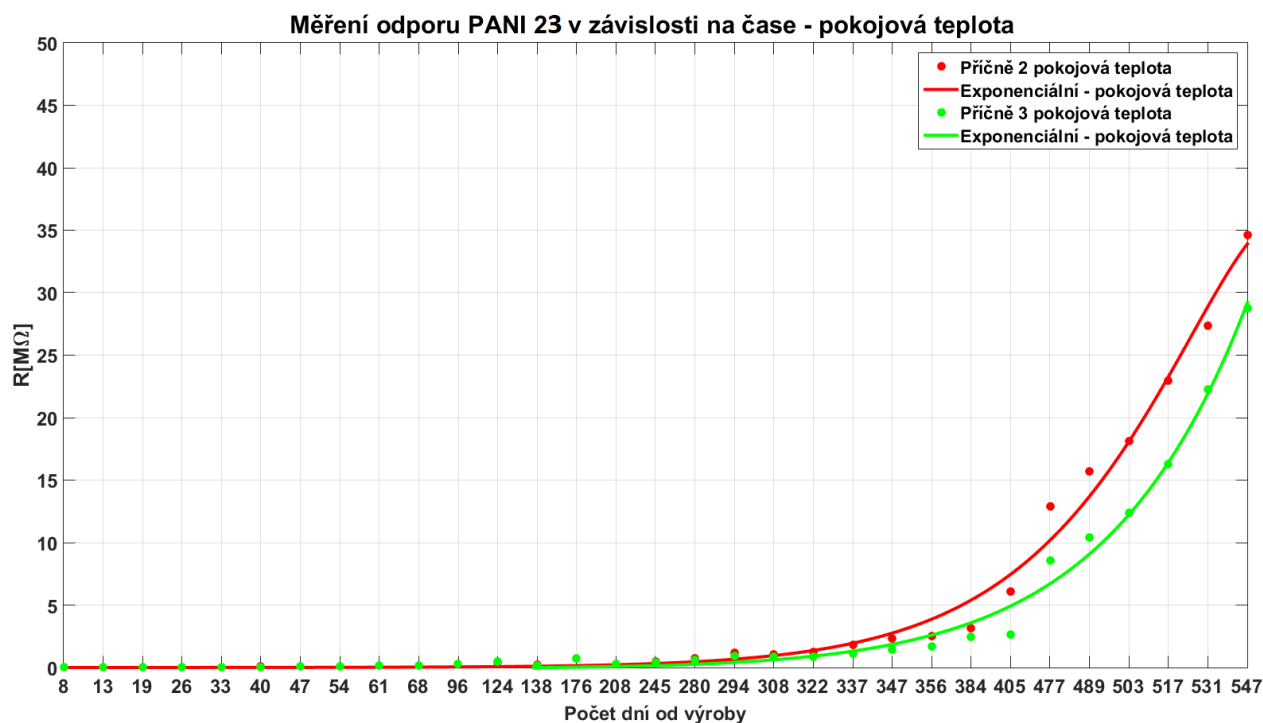
PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_2 – příčně_2 pokojová	$y = 2.358e-16 \cdot \exp(1.407x) + 0.1557 \cdot \exp(0.1851x)$	0.9896
PANI_2 – příčně_3 pokojová	$y = 1.011e-10 \cdot \exp(0.9352x) + 0.1155 \cdot \exp(0.188x)$	0.9944



Obrázek 5.31: Graf naměřeného odporu v čase pro PANI\_15 za pokojové teploty

Tabulka 5.5: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.31

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_15 – příčně_2 pokojová	$y = 2.587e-10 \cdot \exp(0.9539x) + 0.1375 \cdot \exp(0.2026x)$	0.9854
PANI_15 – příčně_3 pokojová	$y = 4.806e-11 \cdot \exp(1.029x) + 0.1589 \cdot \exp(0.1824x)$	0.9944

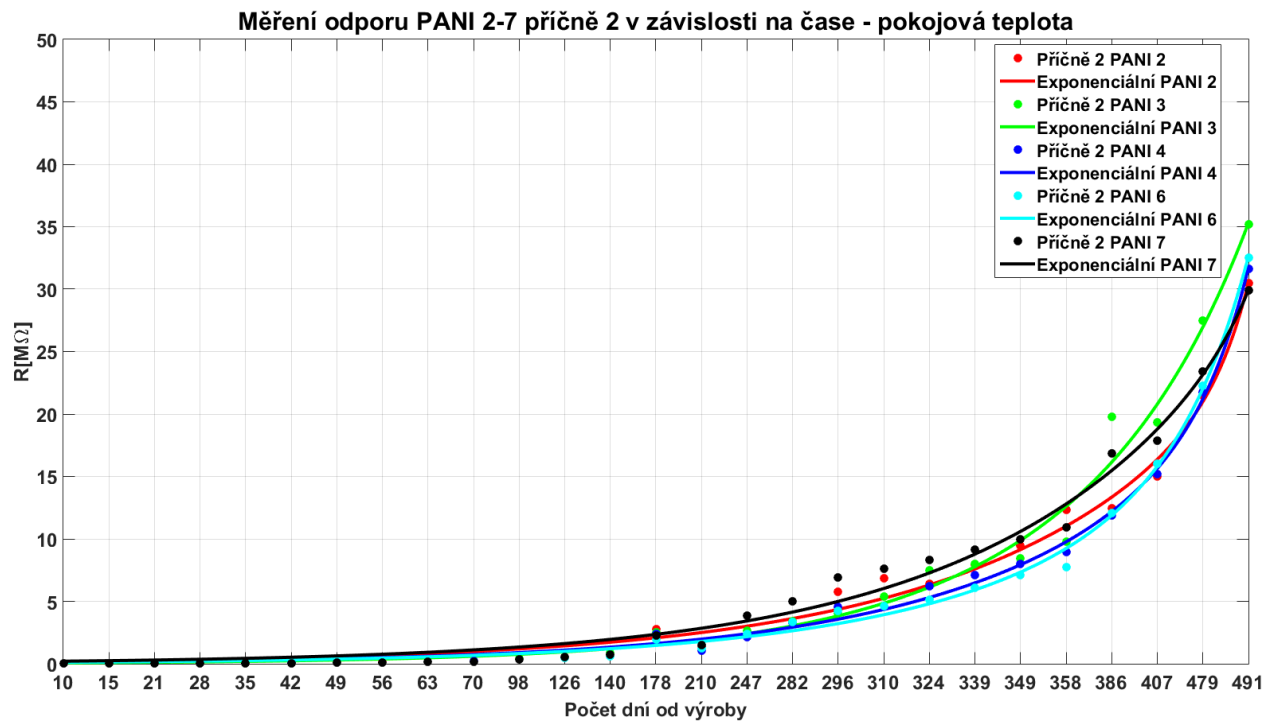


Obrázek 5.32: Graf naměřeného odporu v čase pro PANI\_23 za pokojové teploty

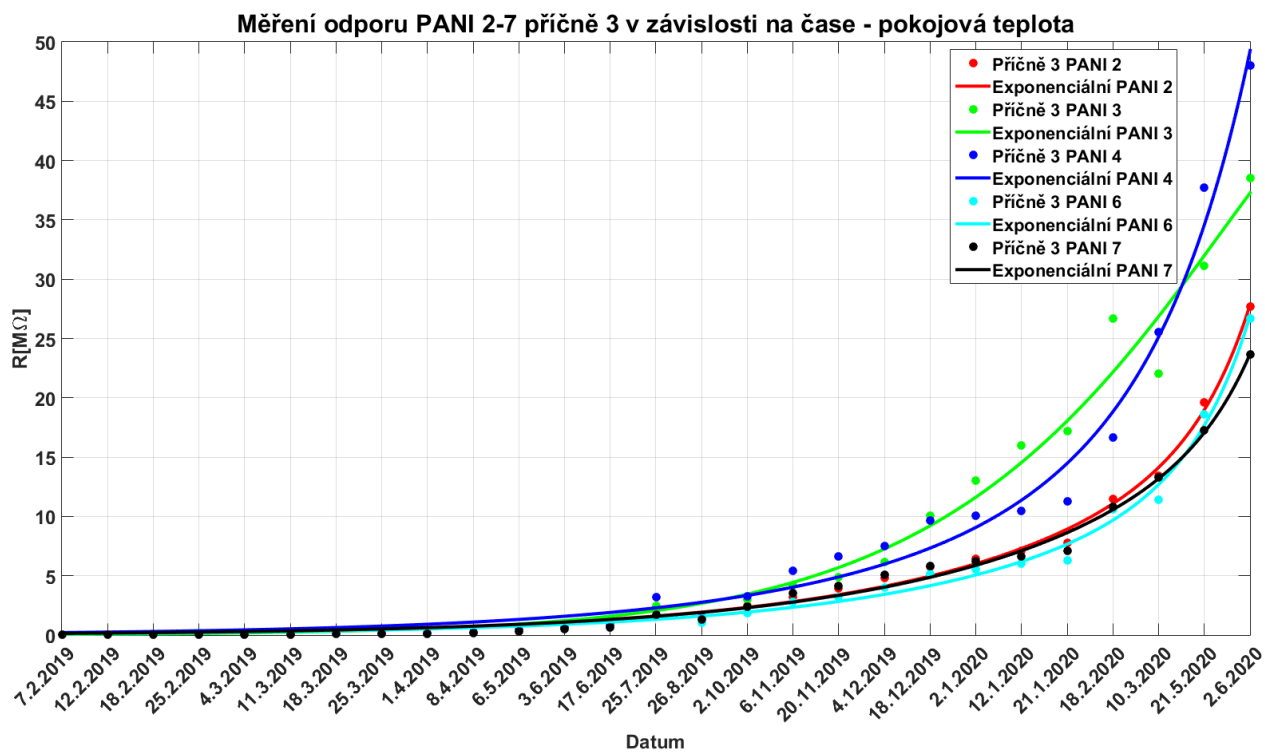
Tabulka 5.6: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.32

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_23 – příčně_2 pokojová	$y = 6.865 \cdot \exp(0.4254x) - 6.865 \cdot \exp(0.4255x)$	0.9903
PANI_23 – příčně_3 pokojová	$y = -132.4 \cdot \exp(0.2286x) + 132.4 \cdot \exp(0.2286x)$	0.9904

Pro porovnání skupin se vytvořila série grafů, na kterých jsou zachyceny výsledky odporů pro 5 vzorků z každé skupiny (grafy 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37, 5.38). Můžete vidět, že všechny vzorky mají exponenciální tendenci. Pro jejich přehlednost se rozdělilo příčně\_2 a příčně\_3 do dvou grafů. Pro příčně\_2 se na vodorovné ose zvolila varianta počtu dnů od vzniku vzorku, pro příčně\_3 je místo dní zobrazen konkrétní datum měření. Na grafech 5.37, 5.38 je zajímavé sledovat konkrétně PANI\_25 a PANI\_27. Oba vzorky nedosahují ani  $15 \text{ M}\Omega$  v konečném měření. Tyto dva vzorky se zkoumaly dále a k jejich degradaci dochází 15. 9. 2020. Oproti ostatním vzorkům ze skupiny PANI\_21–30 vydržely o 47 dní déle.



Obrázek 5.33: Porovnání odporu v čase pro PANI\_2–7 příčně\_2 za pokojové teploty

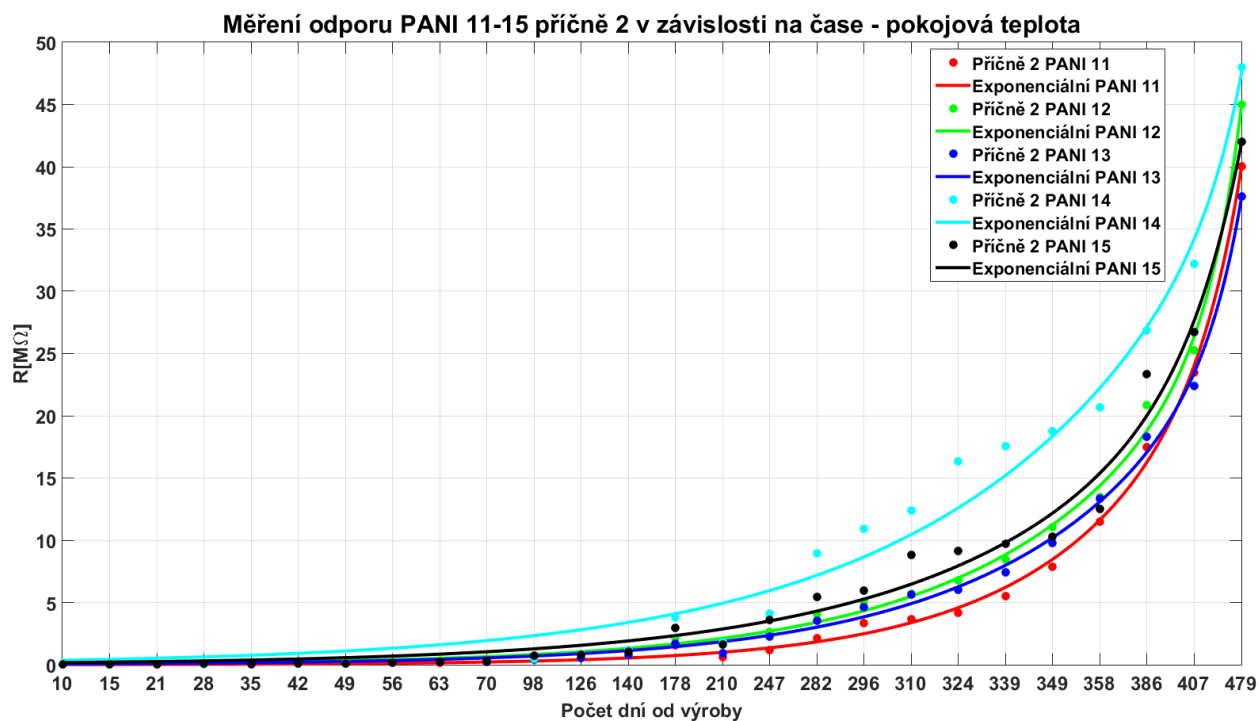


Obrázek 5.34: Porovnání odporu v čase pro PANI\_2–7 příčně\_3 za pokojové teploty

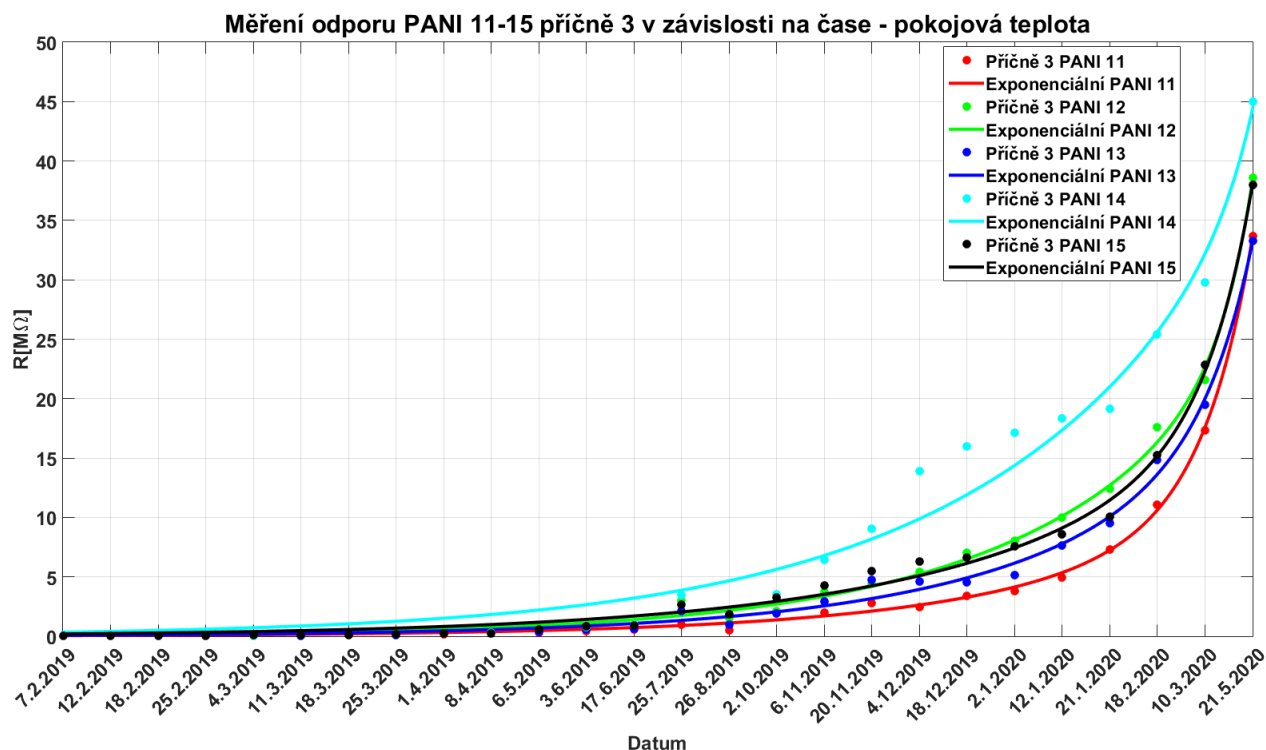


Tabulka 5.7: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.33, 5.34

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	R <sup>2</sup>
PANI_2 – příčně_2 pokojová	$y = 2.358e-16 \cdot \exp(1.407x) + 0.1557 \cdot \exp(0.1851x)$	0.9896
PANI_3 – příčně_2 pokojová	$y = 3.878e-06 \cdot \exp(0.5236x) + 0.1023 \cdot \exp(0.2298x)$	0.9862
PANI_4 – příčně_2 pokojová	$y = 1.814e-11 \cdot \exp(1.004x) + 0.1746 \cdot \exp(0.1974x)$	0.9953
PANI_6 – příčně_2 pokojová	$y = 4.344e-08 \cdot \exp(0.7261x) + 0.09631 \cdot \exp(0.1946x)$	0.9958
PANI_7 – příčně_2 pokojová	$y = 8.296e-17 \cdot \exp(1.41x) + 0.1694 \cdot \exp(0.188x)$	0.9905
PANI_2 – příčně_3 pokojová	$y = 1.011e-10 \cdot \exp(0.9352x) + 0.1155 \cdot \exp(0.188x)$	0.9944
PANI_3 – příčně_3 pokojová	$y = 180.3 \cdot \exp(0.3139x) - 180.2 \cdot \exp(0.314x)$	0.9817
PANI_4 – příčně_3 pokojová	$y = 6.627e-06 \cdot \exp(0.5601x) + 0.1746 \cdot \exp(0.1835x)$	0.9872
PANI_6 – příčně_3 pokojová	$y = 8.405e-10 \cdot \exp(0.8637x) + 0.09284 \cdot \exp(0.1898x)$	0.9914
PANI_7 – příčně_3 pokojová	$y = 2.172e-11 \cdot \exp(0.9739x) + 0.1159 \cdot \exp(0.1868x)$	0.9905



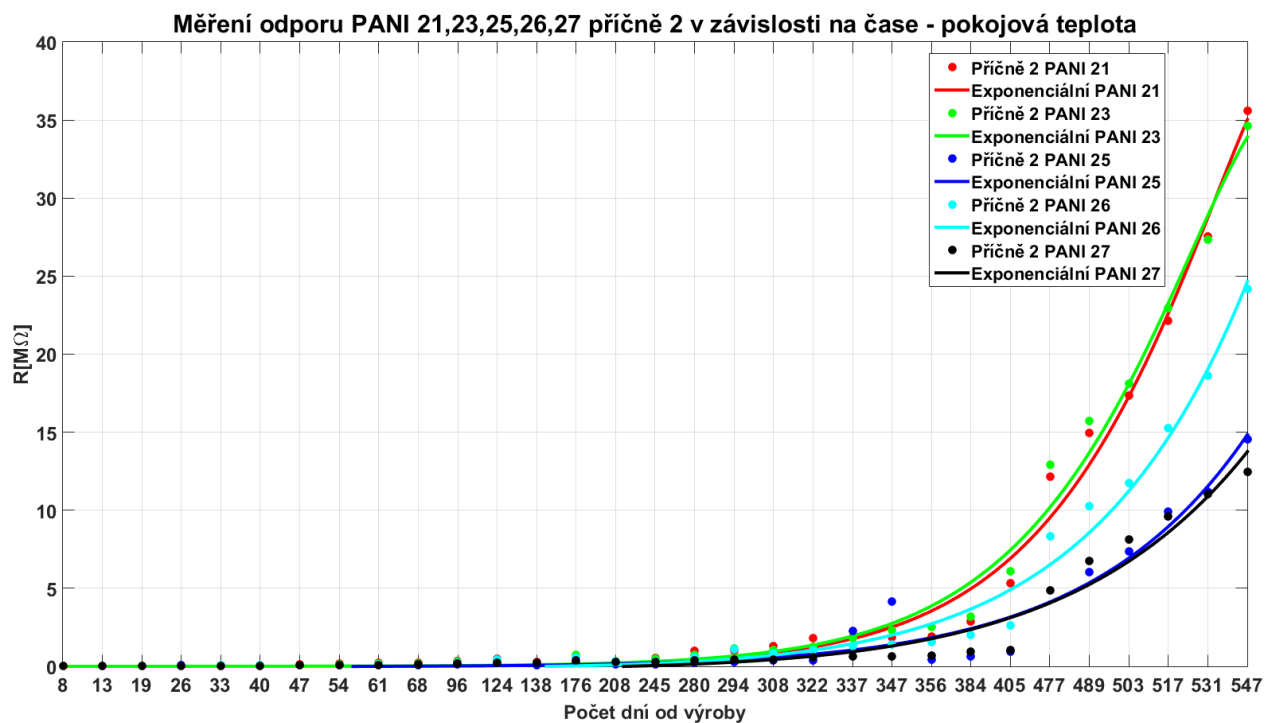
Obrázek 5.35: Porovnání odporu v čase pro PANI\_11–15 příčně\_2 za pokojové teploty



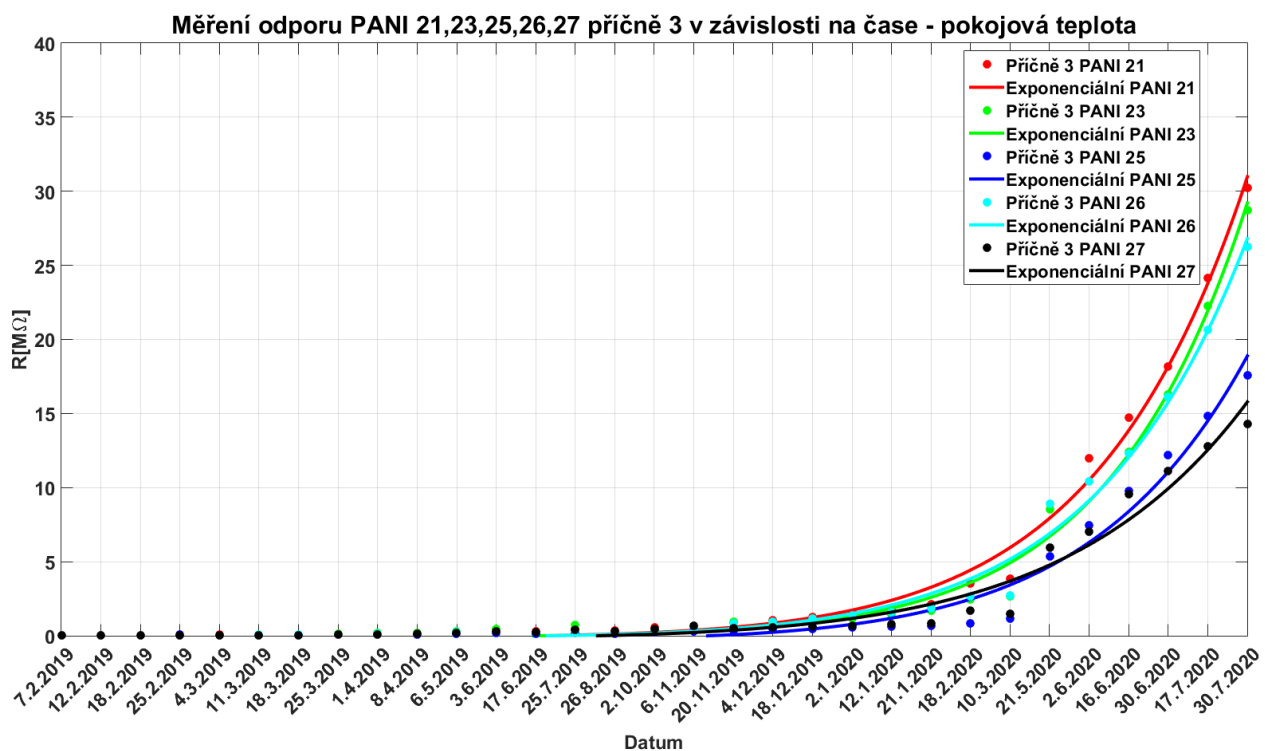
Obrázek 5.36: Porovnání odporu v čase pro PANI\_11–15 příčně\_3 za pokojové teploty

Tabulka 5.8: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.35, 5.36

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_11 – příčně_2 pokojová	$y = 1.637e-14 \cdot \exp(1.315x) + 0.01048 \cdot \exp(0.304x)$	0.9978
PANI_12 – příčně_2 pokojová	$y = 2.026e-16 \cdot \exp(1.36x) + 0.07492 \cdot \exp(0.2387x)$	0.9968
PANI_13 – příčně_2 pokojová	$y = 1.195e-16 \cdot \exp(1.56x) + 0.06072 \cdot \exp(0.244x)$	0.9969
PANI_14 – příčně_2 pokojová	$y = 2.994e-16 \cdot \exp(1.458x) + 0.2976 \cdot \exp(0.1873x)$	0.9813
PANI_15 – příčně_2 pokojová	$y = 2.587e-10 \cdot \exp(0.9539x) + 0.1375 \cdot \exp(0.2026x)$	0.9854
PANI_11 – příčně_3 pokojová	$y = 1.827e-10 \cdot \exp(0.9816x) + 0.04668 \cdot \exp(0.2117x)$	0.9984
PANI_12 – příčně_3 pokojová	$y = 2.394e-16 \cdot \exp(1.485x) + 0.08145 \cdot \exp(0.219x)$	0.9965
PANI_13 – příčně_3 pokojová	$y = 7.522e-11 \cdot \exp(1.002x) + 0.06525 \cdot \exp(0.2157x)$	0.9944
PANI_14 – příčně_3 pokojová	$y = 2.659e-16 \cdot \exp(1.458x) + 0.2814 \cdot \exp(0.1873x)$	0.9754
PANI_15 – příčně_3 pokojová	$y = 4.806e-11 \cdot \exp(1.029x) + 0.1589 \cdot \exp(0.1824x)$	0.9944



Obrázek 5.37: Porovnání odporu v čase pro PANI\_21, 23, 25, 26, 27 příčně\_2 za pokojové teploty

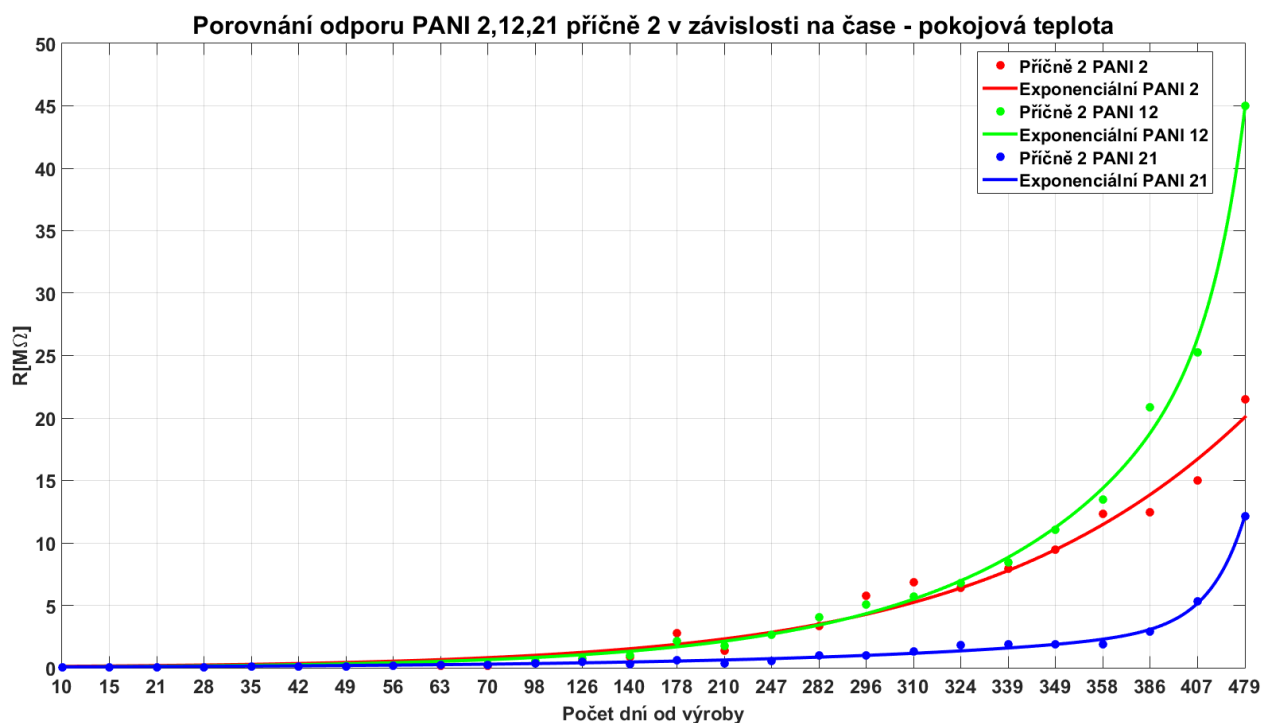


Obrázek 5.38: Porovnání odporu v čase pro PANI\_21, 23, 25, 26, 27 příčně\_3 za pokojové teploty

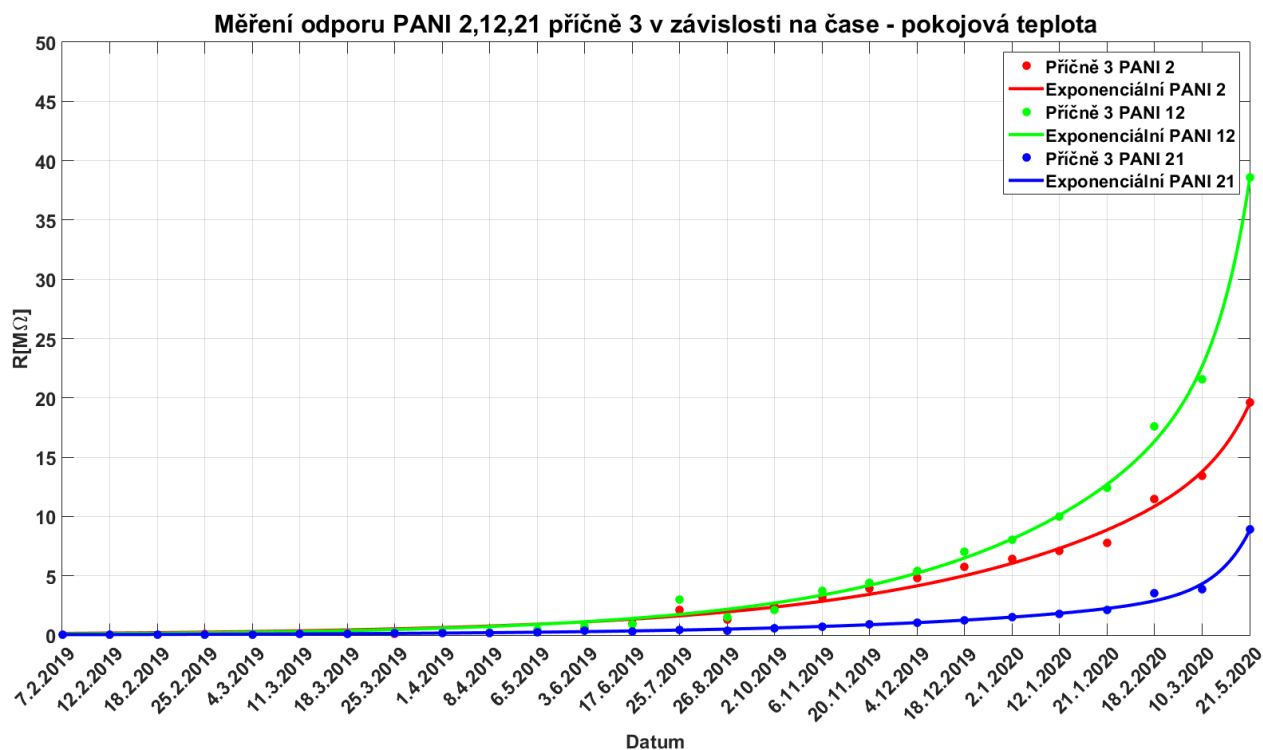
Tabulka 5.9: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.37, 5.38

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	R <sup>2</sup>
PANI_21 – příčně_2 pokojová	$y = -1.638 \cdot \exp(0.4257x) - 1.638 \cdot \exp(0.4257x)$	0.9901
PANI_23 – příčně_2 pokojová	$y = 6.865 \cdot \exp(0.4254x) - 6.865 \cdot \exp(0.4255x)$	0.9903
PANI_24 – příčně_2 pokojová	$y = -149.2 \cdot \exp(0.2047x) + 149.2 \cdot \exp(0.2047x)$	0.9496
PANI_26 – příčně_2 pokojová	$y = 200.9 \cdot \exp(0.1996x) - 201 \cdot \exp(0.1996x)$	0.9841
PANI_27 – příčně_2 pokojová	$y = 7.265e04 \cdot \exp(0.1673x) - 7.265e04 \cdot \exp(0.1673x)$	0.9854
PANI_21 – příčně_3 pokojová	$y = -1301 \cdot \exp(0.2066x) + 1300 \cdot \exp(0.2066x)$	0.9928
PANI_23 – příčně_3 pokojová	$y = -132.4 \cdot \exp(0.2286x) + 132.4 \cdot \exp(0.2286x)$	0.9904
PANI_24 – příčně_3 pokojová	$y = 4698 \cdot \exp(0.1873x) - 4699 \cdot \exp(0.1873x)$	0.9742
PANI_26 – příčně_3 pokojová	$y = 233.9 \cdot \exp(0.2046x) - 233.9 \cdot \exp(0.2045x)$	0.9883
PANI_27 – příčně_3 pokojová	$y = -2.027e04 \cdot \exp(0.1659x) + 2.027e04 \cdot \exp(0.1659x)$	0.9905

Na dalších grafech 5.39, 5.40 je zobrazeno porovnání hodnot odporů v dlouhodobém časovém horizontu při pokojové teplotě mezi vzorky PANI\_2, PANI\_12 a PANI\_21. Na těchto grafech jasně vidíte rozdíly v hodnotách odporu mezi jednotlivými skupinami, které jsou popsány výše.



Obrázek 5.39: Porovnání odporu v čase pro PANI\_2, 12, 21 příčně\_2 za pokojové teploty

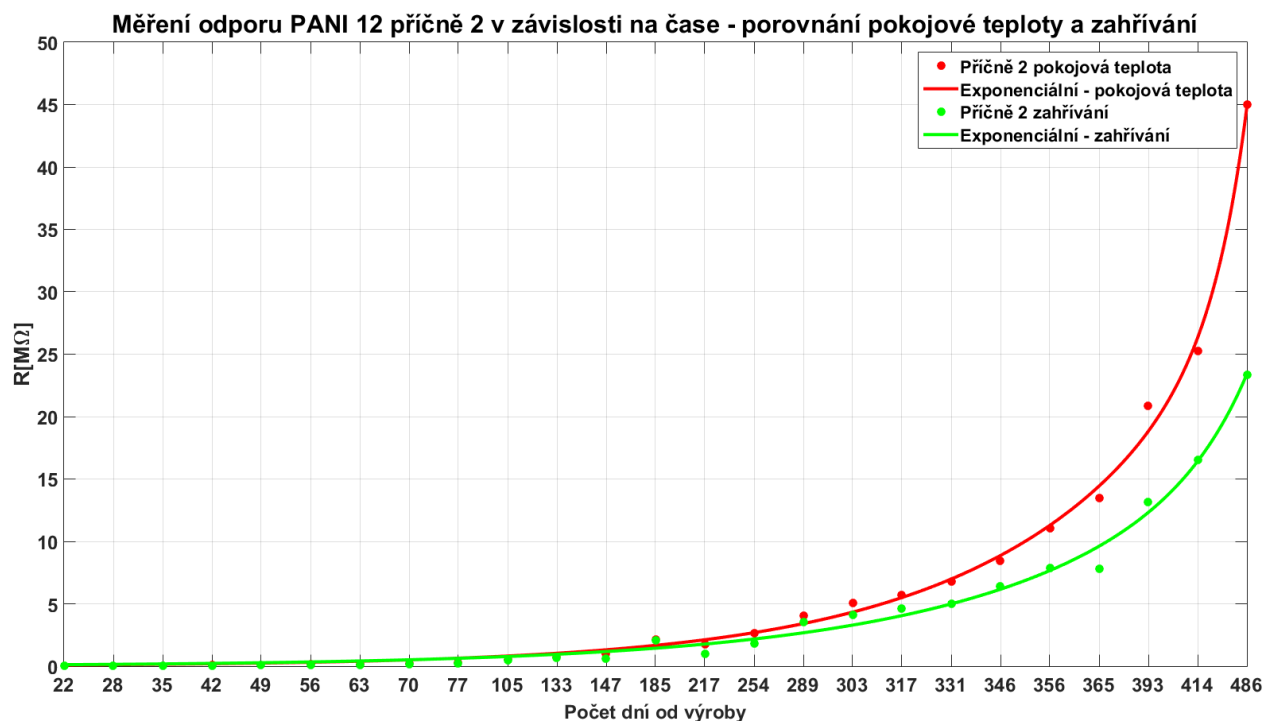


Obrázek 5.40: Porovnání odporu v čase pro PANI\_2, 12, 21 příčně\_3 za pokojové teploty

Tabulka 5.10: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.39, 5.40

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_2 – příčně_2 pokojová	$y = 2.358e-16 \cdot \exp(1.407x) + 0.1557 \cdot \exp(0.1851x)$	0.9896
PANI_12 – příčně_2 pokojová	$y = 2.026e-16 \cdot \exp(1.36x) + 0.07492 \cdot \exp(0.2387x)$	0.9968
PANI_21 – příčně_2 pokojová	$y = 3.811e-15 \cdot \exp(1.41x) + 0.06222 \cdot \exp(0.1539x)$	0.9953
PANI_2 – příčně_3 pokojová	$y = 1.011e-10 \cdot \exp(0.9352x) + 0.1155 \cdot \exp(0.188x)$	0.9944
PANI_12 – příčně_3 pokojová	$y = 2.731e-16 \cdot \exp(1.539x) + 0.0994 \cdot \exp(0.2201x)$	0.9965
PANI_21 – příčně_3 pokojová	$y = 1.919e-16 \cdot \exp(1.454x) + 0.03249 \cdot \exp(0.1829x)$	0.9925

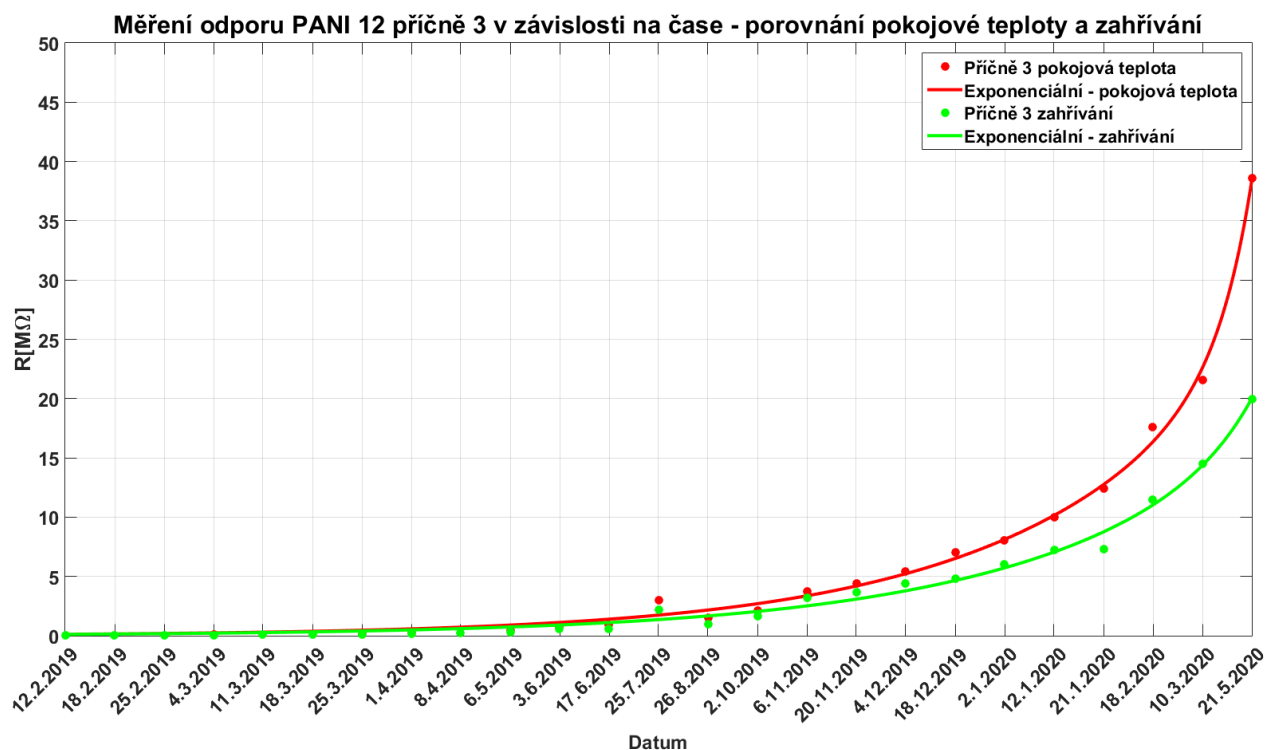
Na grafickém zobrazení vidíte porovnání pokojové teploty a následného měření při 55 °C. Na vzorku PANI\_12 (grafy 5.41, 5.42) a PANI\_13 (grafy 5.43, 5.44) můžete sledovat rozdíly naměřeného odporu mezi pokojovou teplotou a zahříváním v dlouhodobé časové závislosti. Pro příčně\_2 se na vodorovné ose opět zvolila varianta počtu dnů od zrodu vzorku, pro příčně\_3 se zobrazilo datum měření. Předpoklad nebyl potvrzen ani u jednoho vzorku PANI, při všech měřeních docházelo k poklesu naměřeného elektrického odporu po zahřátí vzorku na 55 °C.



Obrázek 5.41: Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI\_12 příčně\_2

Tabulka 5.11: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.41

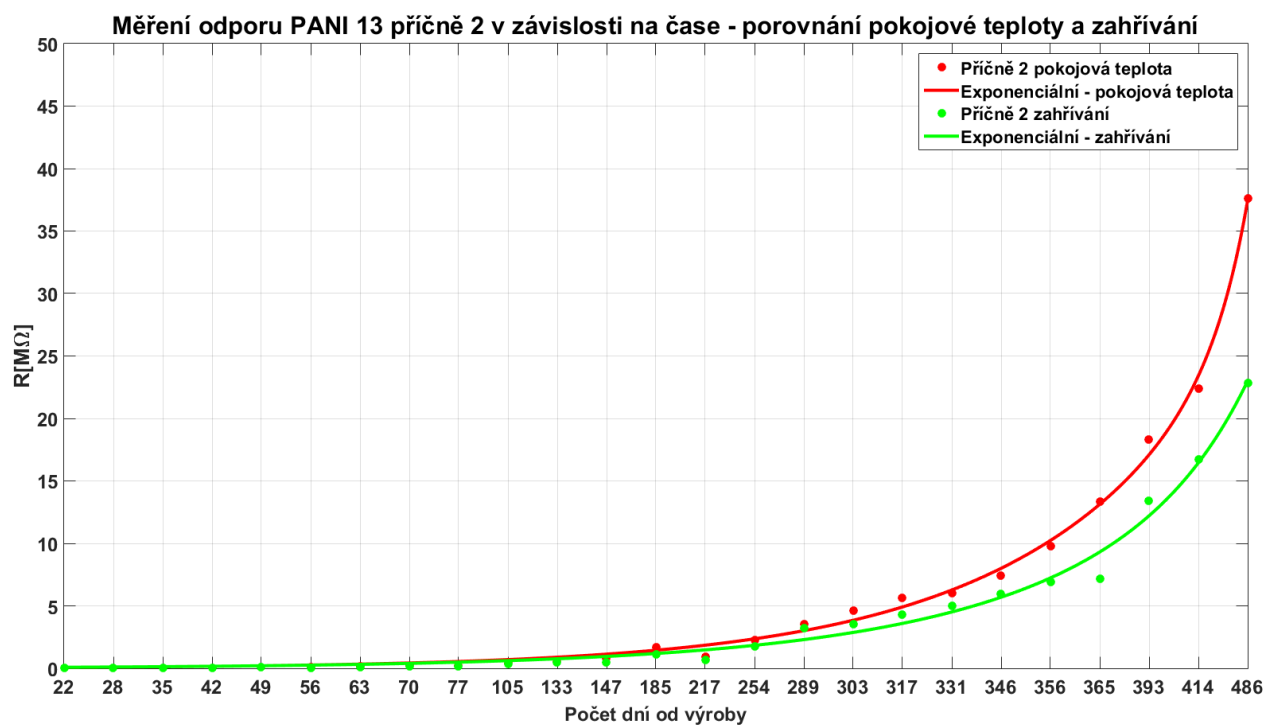
PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_12 – příčně_2 pokojová	$y = 2.026e-16 \cdot \exp(1.555x) + 0.07492 \cdot \exp(0.2387x)$	0.9968
PANI_12 – příčně_2 zahřívání	$y = 5.549e-10 \cdot \exp(0.926x) + 0.09853 \cdot \exp(0.2063x)$	0.9904



Obrázek 5.42: Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI\_12 příčně\_3

Tabulka 5.12: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.42

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_12 – příčně_3 pokojová	$y = 2.731e-16 \cdot \exp(1.539x) + 0.0994 \cdot \exp(0.2201x)$	0.9965
PANI_12 – příčně_3 zahřívání	$y = 1.14e-11 \cdot \exp(1.065x) + 0.09506 \cdot \exp(0.2047x)$	0.9908

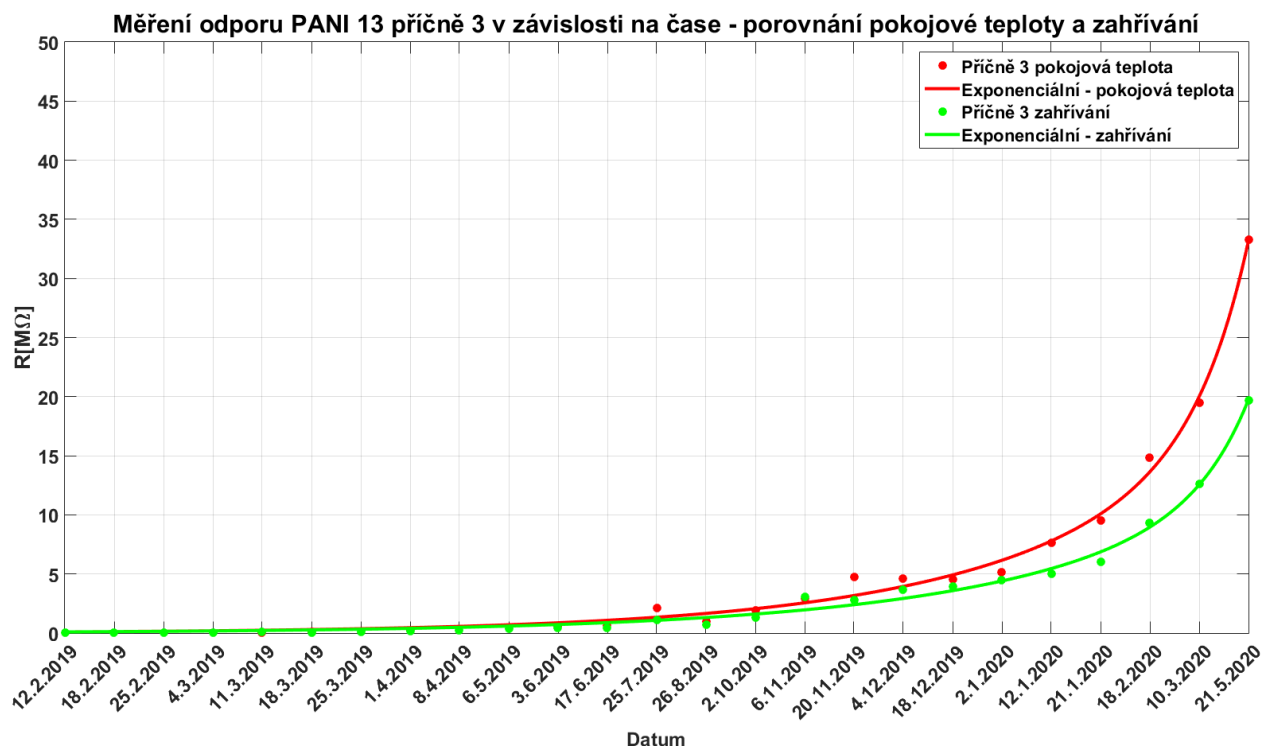


Obrázek 5.43: Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI\_13 příčně\_2

Tabulka 5.13: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.43

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_13 – příčně_2 pokojová	$y = 1.195e-16 \cdot \exp(1.56x) + 0.06072 \cdot \exp(0.244x)$	0.9969
PANI_13 – příčně_2 zahřívání	$y = 1.33e-07 \cdot \exp(0.7084x) + 0.0683 \cdot \exp(0.2194x)$	0.9882



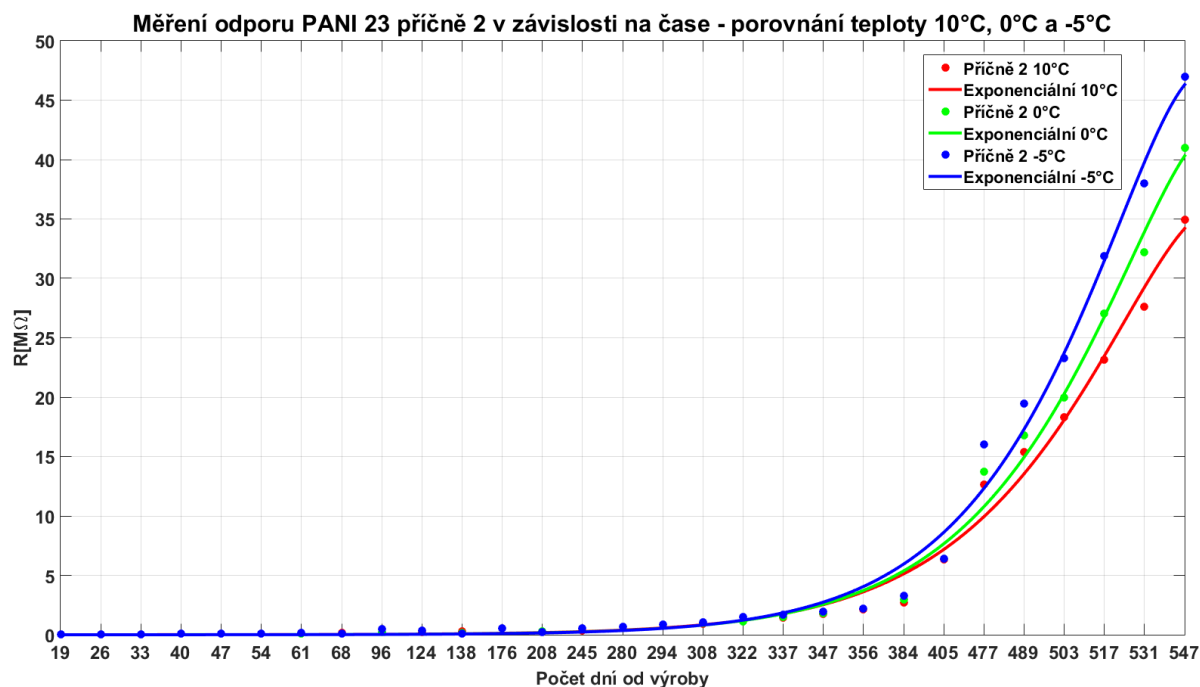


Obrázek 5.44: Porovnání odporu za pokojové teploty a zahřívání v čase pro PANI\_13 příčně\_3

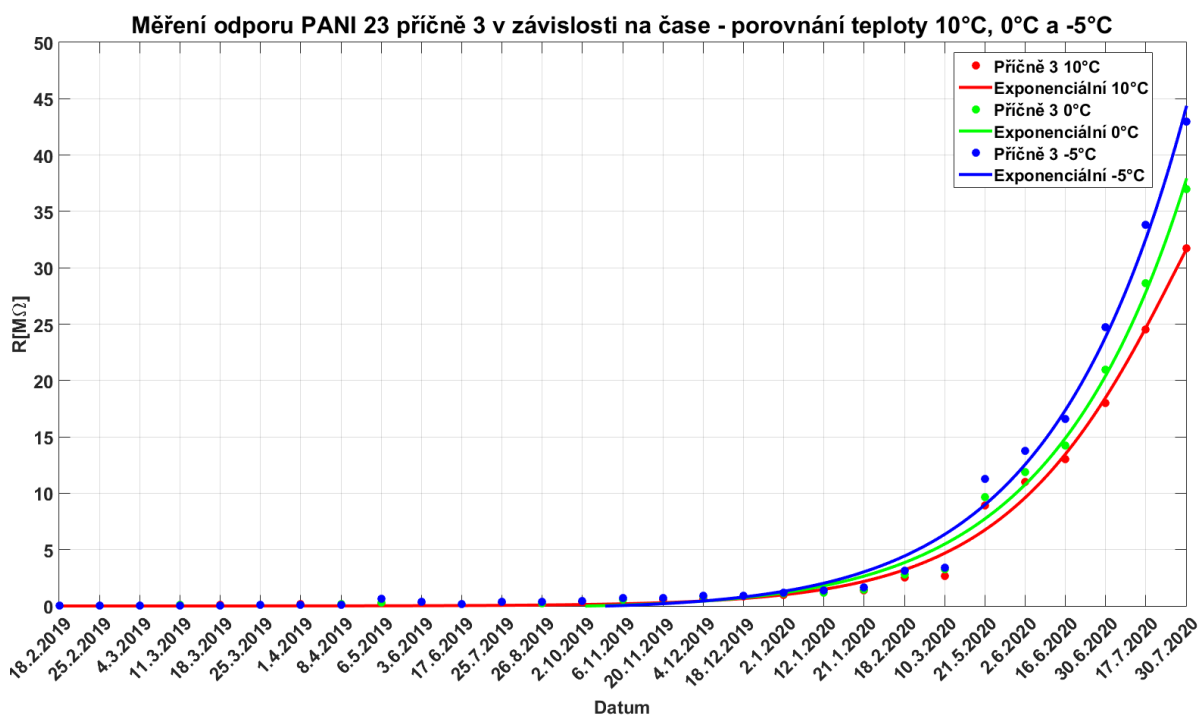
Tabulka 5.14: Exponenciální regresní rovnice pro graf 5.44

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	$R^2$
PANI_13 – příčně_3 pokojová	$y = 2.101e-10 \cdot \exp(1.001x) + 0.08117 \cdot \exp(0.2156x)$	0.9944
PANI_13 – příčně_3 zahřívání	$y = 6.929e-11 \cdot \exp(1.019x) + 0.08059 \cdot \exp(0.1995x)$	0.9920

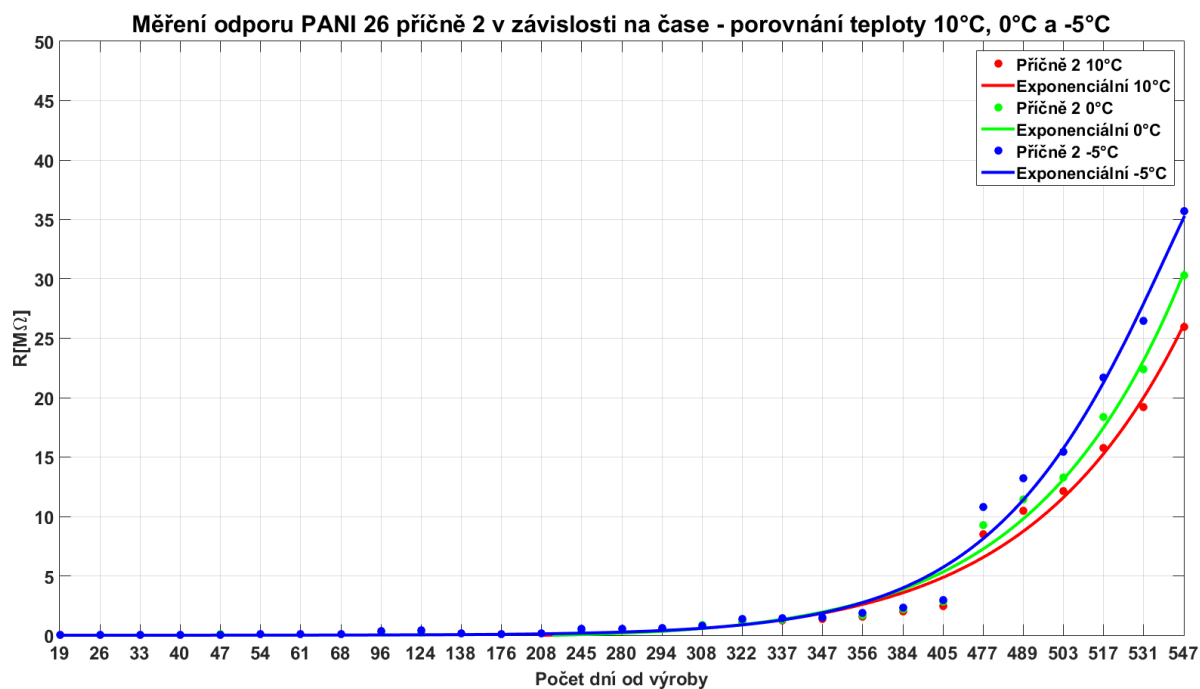
U sady PANI\_21–20 se postupně snižovala teplota na 10, 5, 0, -2,5 a -5 °C. Se snižující se teplotními podmínkami docházelo k navýšení naměřeného odporu, tedy ke zhoršení vodivosti. Zpočátku měření nejsou vidět takové odlišnosti. V návaznosti výzkumu na bakalářskou práci se projevily daleko větší rozdíly mezi stanovenými teploty. Na vzorku PANI\_23 (grafy 5.45, 5.46) a PANI\_26 (grafy 5.47, 5.48) můžete pozorovat 3 křivky pro teplotu 10, 0 a -5 °C. Z grafů je patrné, že platí závislost naměřeného odporu na aktuální teplotě. Pro -5 °C došlo k výraznějšímu zhoršení naměřeného odporu oproti teplotě 10 nebo 0 °C. Pro zvýšení přehlednosti se grafy taktéž rozdělily na příčně\_2 (počet dnů) a příčně\_3 (datumy).



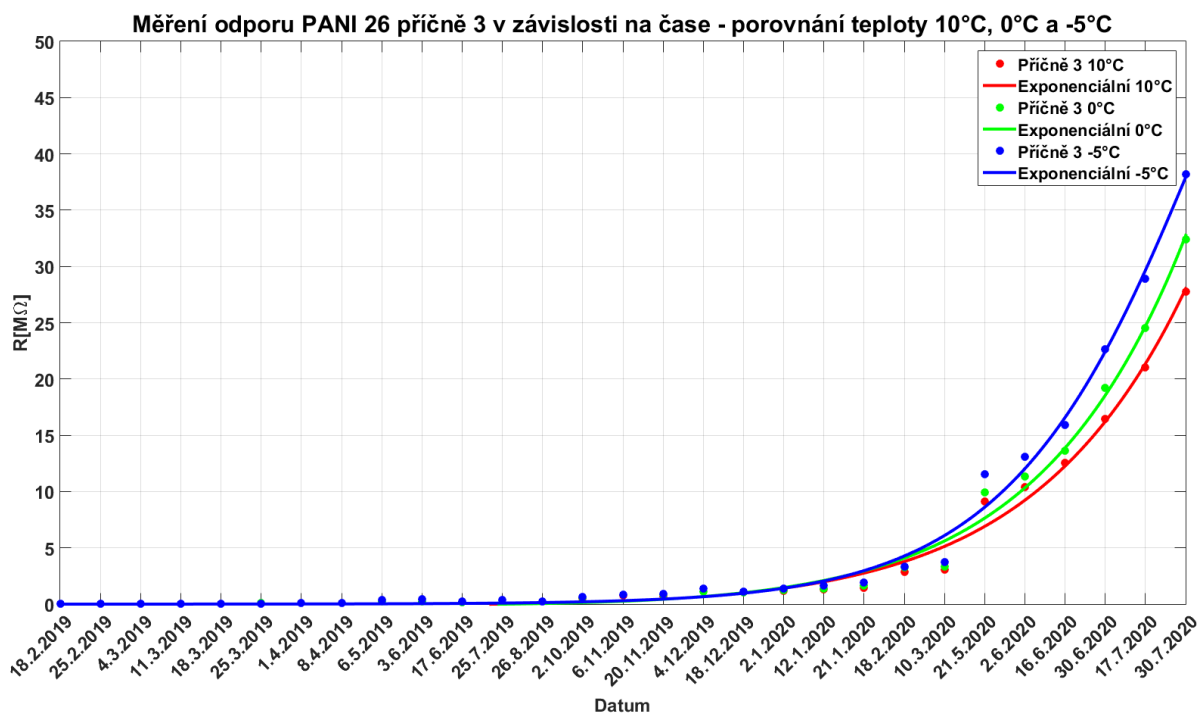
Obrázek 5.45: Porovnání naměřeného odporu pro PANI\_23 příčně\_2 pro teploty 10, 0, -5 °C



Obrázek 5.46: Porovnání naměřeného odporu pro PANI\_23 příčně\_3 pro teploty 10, 0, -5 °C



Obrázek 5.47: Porovnání odporu pro PANI\_26 příčně\_2 pro teploty 10, 0, -5 °C



Obrázek 5.48: Porovnání odporu pro PANI\_26 příčně\_3 pro teploty 10, 0, -5 °C

Tabulka 5.15: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.45, 5.46

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	R <sup>2</sup>
PANI_23 – příčně_2 10 °C	$y = 1.839 \cdot \exp(0.443x) - 1.838 \cdot \exp(0.443x)$	0.9905
PANI_23 – příčně_2 0 °C	$y = 0.8106 \cdot \exp(0.4598x) - 0.8099 \cdot \exp(0.4598x)$	0.9920
PANI_23 – příčně_2 -5 °C	$y = -0.9158 \cdot \exp(0.4814x) + 0.9163 \cdot \exp(0.4814x)$	0.9913
PANI_23 – příčně_3 10 °C	$y = 0.7391 \cdot \exp(0.4723x) - 0.7388 \cdot \exp(0.4723x)$	0.9928
PANI_23 – příčně_3 0 °C	$y = -271.7 \cdot \exp(0.2351x) - 271.6 \cdot \exp(0.2351x)$	0.9932
PANI_23 – příčně_3 -5 °C	$y = -222.2 \cdot \exp(0.2331x) + 222.2 \cdot \exp(0.2331x)$	0.9920

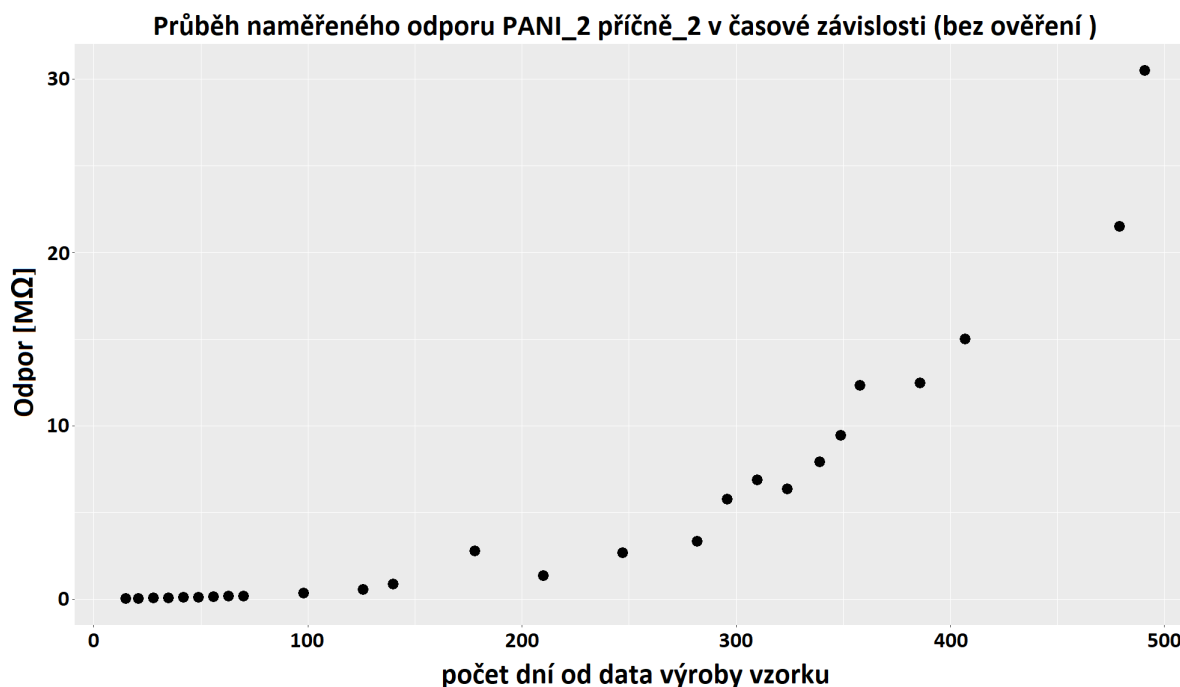
Tabulka 5.16: Exponenciální regresní rovnice pro grafy 5.47, 5.48

PANI vzorek	Funkce exponenciální regrese	R <sup>2</sup>
PANI_26 – příčně_2 10 °C	$y = 480.1 \cdot \exp(0.2113x) - 480.1 \cdot \exp(0.2113x)$	0.9892
PANI_26 – příčně_2 0 °C	$y = 346.3 \cdot \exp(0.2213x) - 346.4 \cdot \exp(0.2213x)$	0.9913
PANI_26 – příčně_2 -5 °C	$y = 60.48 \cdot \exp(0.4457x) - 60.48 \cdot \exp(0.4457x)$	0.9923
PANI_26 – příčně_3 10 °C	$y = 254.4 \cdot \exp(0.2012x) - 254.5 \cdot \exp(0.2012x)$	0.9851
PANI_26 – příčně_3 0 °C	$y = 160 \cdot \exp(0.21x) - 160.1 \cdot \exp(0.21x)$	0.9884
PANI_26 – příčně_3 -5 °C	$y = 4.288 \cdot \exp(0.4576x) - 4.287 \cdot \exp(0.4576x)$	0.9892

## 5.2.3 Statistické zpracování

### 5.2.3.1 Výběr regresní křivky

Hlavním cílem bylo zanalyzovat a vyhodnotit, jaký typ regresní křivky nejlépe fituje časovou řadu naměřeného elektrického odporu. Zkoumaly se tři typy regresní křivky – lineární, exponenciální a polynomická. Zkoumaná data reprezentují naměřený elektrický odpor v závislosti na čase. Vyhodnocení se připravilo na základě 27 provedených měření v průběhu 491 dnů od data výroby PANI vzorků. Jedno měření nabývá celkem 12 hodnot elektrického odporu, sjednocením šesti vzorků PANI a obou příčných směrů měření (příčně\_2 a příčně\_3). Na obrázku 5.49 je zobrazen vývoj elektrického odporu v čase pro vzorek PANI\_2. Vynesená data nejvíce ukazují na exponenciální závislost. Naměřená data všech jednotlivých vzorků mají podobný průběh. Hledá se závislost, která nejlépe popíše všechny časové řady najednou. V následných krocích pomocí statistické metody se toto vyhodnotí. Nejprve každá časová řada se napasovala na lineární závislost. Získalo se celkově 12 hodnot, které vyhodnocují determinaci pro lineární závislost. Totéž se provedlo pro exponenciální a polynomickou závislost. Přehled 12 časových řad se zobrazil v tabulce 5.17. Můžete pozorovat značný rozdíl mezi lineární regresí a exponenciální či polynomickou ve faktoru spolehlivosti.

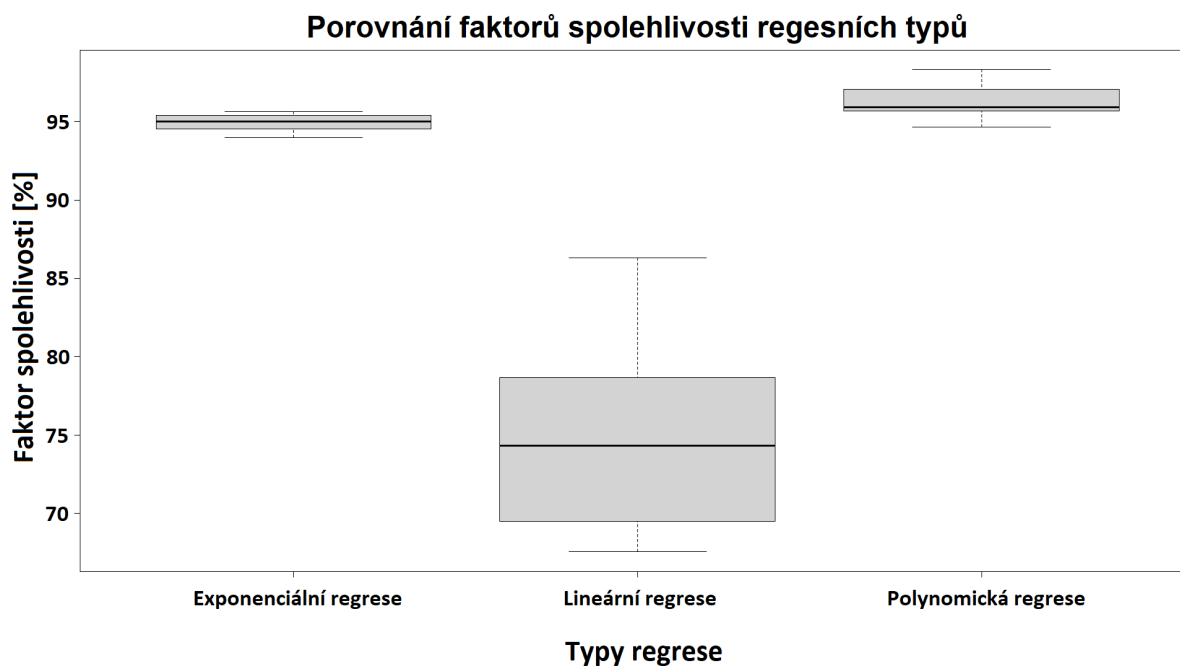


Obrázek 5.49: Ukázka dat naměřeného odporu v čase pro vzorek PANI\_2 příčně\_2

Tabulka 5.17: Hodnoty determinace v procentech pro časové řady různých regresních křivek

Lineární regrese	Exponenciální regrese	Polynomická regrese
R faktor [%]	R faktor [%]	R faktor [%]
76,3	94,86	96,51
72,3	95	95,98
70,74	95,63	95,84
76,75	95,45	95,85
70,51	95,02	95,57
68,49	94,62	95,82
67,52	95,65	94,64
68,39	95,38	94,88
81,16	94,46	98,32
76,59	95,02	97,15
86,32	93,99	97,92
80,58	93,97	97,01

Při explorační analýze se naměřená data vykreslila formou krabicového grafu 5.50, kde se porovnávají všechny zvolené regresní typy. Lineární regrese vykazuje nejmenší spolehlivost proložení. Polynomická a exponenciální se jeví jako vhodné pro proložení naměřených dat. U obou je podobný a vysoký faktor spolehlivosti. U žádného krabicového grafu se nevyskytlo odlehlé pozorování.



Obrázek 5.50: Porovnání faktoru spolehlivosti mezi regresními typy

Z příložené tabulky 5.18 lze podle hodnot průměrů a mediánů usoudit, že nejhůře vychází lineární závislost. Rozdíl v mediánu mezi polynomickou a exponenciální je pouze 0,91 %. Z výsledných hodnot špičatosti a šikmosti pro všechny typy je vidět, že poukazují na normální rozdělení.

Tabulka 5.18: Přehled parametrů lineární, exponenciální a polynomické regrese

	Lineární	Exponenciální	Polynomická
<b>Minimum</b>	67,52	93,97	94,64
<b>Maximum</b>	86,32	95,65	98,32
<b>Medián</b>	74,30	95,01	95,92
<b>Průměr</b>	74,64	94,92	96,29
<b>Dolní kvartil</b>	70,01	94,58	95,76
<b>Horní kvartil</b>	77,71	95,40	97,05
<b>Směrodatná odchylka</b>	5,958	0,574	1,129
<b>Variační koeficient [%]</b>	8	0,6	1,2
<b>Šikmost</b>	0,5	-0,4	0,4
<b>Špičatost</b>	-0,8	-0,9	-0,8

V následujícím postupu se ověří hypotéza o shodě středních hodnot determinace, případně o shodě mediánů. Pro potvrzení předpokladů pro ANOVU se provedlo ověření normality pomocí Shapirova-Wilkova testu. Otestovala se nulová hypotéza (data pochází z normálního rozdělení). V tabulce 5.19 je vidět, že p-hodnota po zaokrouhlení na tři desetinná místa pro všechny typy závislostí je větší než 0,05, tedy nulová hypotéza není zamítnuta. Na hladině významnosti 5 %

nezamítáme nulovou hypotézu, tedy na základě dat, které máme k dispozici, nezamítáme nulovou hypotézu o normálním rozdělení.

Tabulka 5.19: Přehled p-hodnot po Shapirově-Wilkově testu

Závislost	p-hodnota
lineární	0,349
exponenciální	0,344
polynomická	0,646

Druhou podmínkou pro ANOVU je splnění předpokladu homoskedasticity (shody rozptylů). Normalita v předchozím vyhodnocení se nezamítla, tím se splnily předpoklady pro Bartlettův test. Výsledná p-hodnota testu je  $\ll 0,001$ . Na hladině významnosti 5 % zamítáme nulovou hypotézu, tedy existuje statisticky významný rozdíl mezi rozptyly různých typů regresních závislostí.

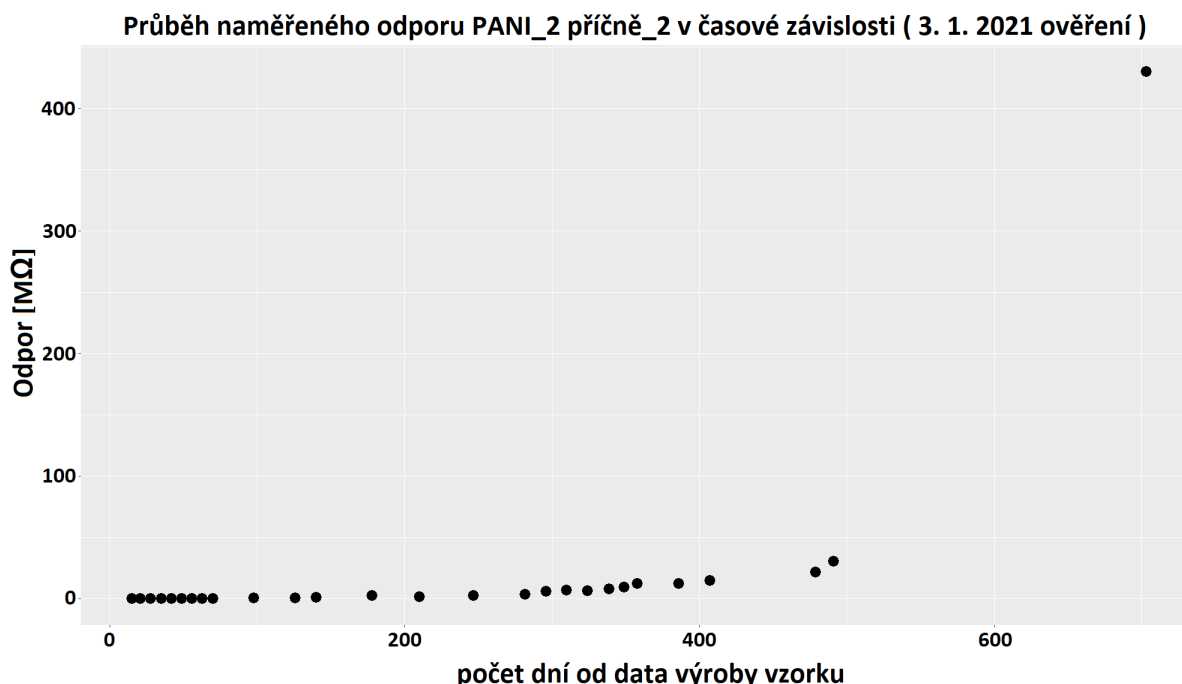
Vzhledem k nesplnění homoskedasticity (shodě rozptylů) není možné provést ANOVU. Použil se Kruskal-Wallisův test. P-hodnota Kruskalova-Wallisova testu je  $\ll 0,001$ . Na hladině významnosti 5 % se zamítá nulová hypotéza, tedy existuje statisticky významný rozdíl mezi mediány regresních závislostí. Nyní se provede Dunnova post-hoc analýza, aby zjistilo, která z rovností je porušena.

Tabulka 5.20: Post-hoc analýza

	Exponenciální	Lineární
Lineární	0,005	x
Polynomická	0,099	$\ll 0,001$

Skupina Polynomická a Exponenciální se shoduje, protože p-hodnota vychází více než 0,05. Mezi ostatními jsou významné rozdíly na hladině významnosti, p-value vychází méně jak 0,05. Z tabulky je vidět, že lineární závislost se značně liší od ostatních.

Z pohledu faktoru spolehlivosti dosahuje exponenciální a polynomická podobně vysokých hodnot. Toto se prokázalo Dunnovou post-hoc analýzou. Na proložení grafu může být tedy použita polynomická či exponenciální regresní křivka. Z pohledu dlouhodobého výzkumu PANI vrstev je na místě využití exponenciální závislosti. Pro PANI\_2, jehož průběh je vykreslen na grafu 5.49, odpovídá faktor spolehlivosti lineární regrese 0,763, exponenciální 0,949 a polynomické 0,965. Po ukončení měření se provedly ověřovací testy 3. 1. 2021 za pokojové teploty na vzorku PANI\_2, PANI\_3 a PANI\_6, naměřený odpor vyšel v intervalu 370 až 500 M $\Omega$ . Při 706 dnu od data výroby PANI\_2 příčně\_2 se zjistil elektrický odpor s hodnotou 430 M $\Omega$ . Při zjišťování faktoru spolehlivosti s tímto ověřením nejlépe vyšla exponenciální 0,954, polynomická 0,8744 a lineární 0,354. Exponenciální faktor spolehlivosti se nezměnil v porovnání s polynomickým. Společně s vynesným grafem 5.51 se jeví exponenciální proložení jako nejvhodnější.



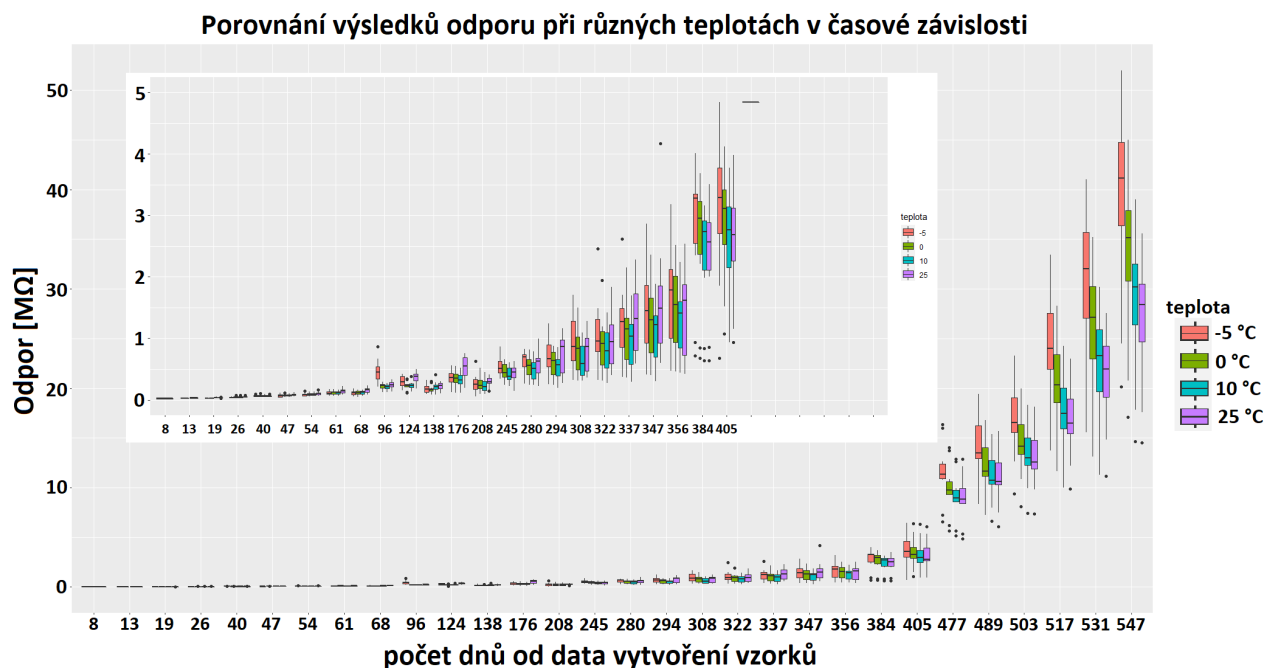
Obrázek 5.51: Ukázka dat naměřeného odporu v čase pro PANI\_2 příčně\_2 po ověření 3. 1. 2021

### 5.2.3.2 Ověření závislosti naměřeného odporu na různých teplotách

Cílem statistické analýzy bylo stanovit, zda vlivem změn různých teplot se statisticky významně liší naměřený elektrický odpor. Pro testování se zvolila skupina PANI\_21-30 určená pro chlazení. Použily se vzorky PANI\_21, PANI\_22, PANI\_23, PANI\_24 a PANI\_26. Pro každou teplotu se použila naměřená data, která se skládala z pěti vzorků PANI a obou příčných směrů měření (příčně\_2 a příčně\_3). Celkově 10 hodnot elektrického odporu pro jednotlivou teplotu v jednom časovém okamžiku. Zajímaly nás rozdíly mezi teplotou pokojovou a při postupném chlazení 10, 0 a -5 °C. Pracovalo se s třiceti měření elektrického odporu provedených v čase 547 dnů od data výroby vzorků PANI. Postup získání dat probíhal následovně. Nejprve se změřil odpor za pokojové teploty v linii příčně\_2 a příčně\_3 (ref na vzorek) a následně při teplotě 10, 0 a -5 °C.

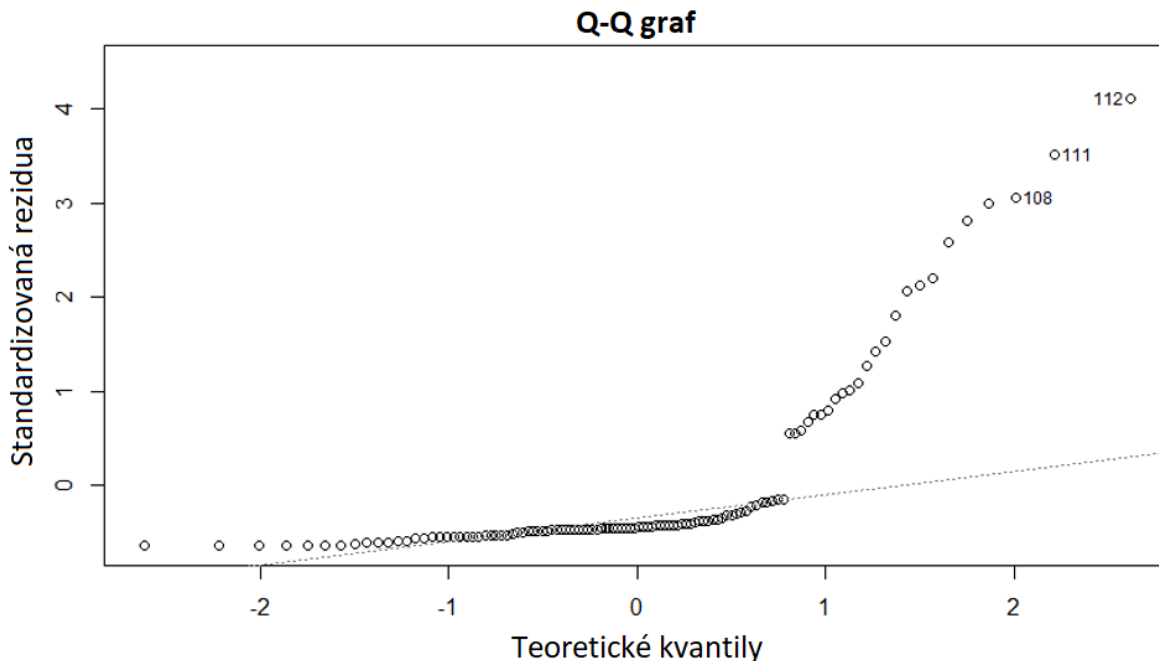
Nejprve se vykreslil graf 5.52, který popisuje závislost naměřených hodnot odporu vzorků PANI na čase. V každém časovém okamžiku se zobrazily čtyři krabicové grafy, představující čtyři různé teploty. Graf je rozdělen na hlavní část, která ukazuje celý průběh časové řady a na vedlejší graf, který zobrazuje pouze časovou řadu do 405 dnů. Z důvodu velkého rozptylu (0 až 50 MΩ) vertikální osy není patrné, jak vypadá průběh naměřených hodnot v první části grafu. Zmenšením časového horizontu v druhém grafu se zmenšilo měřítko od 0 do 5 MΩ. Díky tomu je patrné, že se jedná o exponenciální trend. Hodnoty elektrického odporu se zvyšují pro všechny teploty v čase.





Obrázek 5.52: Srovnání odporu mezi teplotami v časové závislosti

Pro zkoumání vlivu teplot na odporu se nejprve využily mediány pro jednotlivé krabicové grafy. Stanovila se nulová hypotéza o shodě středních hodnot mediánů při různých teplotách proti alternativní hypotéze (alespoň jedna střední hodnota mediánů není rovna mezi různými teplotami). Pro rozhodnutí o této hypotéze se nabízela jednovýběrová ANOVA. P-hodnota testu ANOVY vyšla 0,921, což je menší než 0,05 (stanovená hladina spolehlivosti), tedy tento test nezamítá nulovou hypotézu. Zda je tento test vhodný, se zjistí splněním předpokladů o normalitě dat a homoskedasticitě (shodě rozptylů). Na grafu 5.53 je zobrazen kvantil normálního rozdělení, které se vykreslilo pomocí přerušované linie. Pro splnění normálního rozdělení by použitá data měla tuto linii napodobit. Z grafu je patrné, že tomu tak není – data nepochází z normálního rozdělení.



Obrázek 5.53: Graf pro zjištění normálního rozdělení

Oba předpoklady se také ověřily pomocí příslušných testů. Pro ověření homoskedasticity se využil Bartlettův test, ve kterém vyšla p-hodnota 0,223, která je větší než 0,05. Tedy nulová hypotéza o shodě rozptylů se nezamítá. Pro ověření předpokladu o normalitě se využilo Shapiro-Wilkova testu. P-hodnota vyšla  $\ll 0,001$ , tedy zamítáme hypotézu o normalitě dat. Nejsou splněny předpoklady, proto nemůže být využita ANOVA. Následně se použila neparametrická obdoba jednovýběrové ANOVY – Kruskal-Wallisův test. Pro tento test vyšla p-hodnota 0,976, tedy nezamítá hypotézu o shodě středních hodnot mediánů pro různé teploty.

Další možností byla dvouvýběrová ANOVA, která ověřuje, zda na hodnotu odporu nemá vliv teplota a čas zároveň. Avšak podle Shapiro-Wilkova testu se nesplnila normalita dat. P-hodnota je  $\ll 0,001$ , tedy se zamítá nulová hypotéza. Na základě dat, které máme k dispozici, zamítáme nulovou hypotézu o normálním rozdělení. Alternativa pro dvouvýběrovou anovu je za hranicí statistických znalostí, proto se zvolilo ověření jednoho časového okamžiku z časové řady. Pokračovalo se otestováním shody středních hodnot pro původní data elektrických odporů při různých teplotách. Zvolil se časový okamžik 489 dní od data výroby vzorku. Ověřili se předpoklady pro jednovýběrovou ANOVU. Pro Shapiro-Wilkovův test normality vyšla p-hodnota 0,176, tedy nezamítáme hypotézu o původu dat z normálního rozdělení. Pro Bartlettův test na ověření homoskedasticity vyšla p-hodnota 0,932, tedy také nezamítáme nulovou hypotézu o stejnoměrném rozptylu. Oba předpoklady jsou splněny a použila se ANOVA. P-hodnota po zaokrouhlení na tři desetinná místa vychází více než 0,05, konkrétně 0,112. Na základě dat z datumu 2. 6. 2020 (489 dní od data výroby vzorku) se potvrzuje hypotéza o nezávislosti naměřených hodnot elektrického odporu na faktoru teploty,

stejně jako při testování na celé časové řadě.

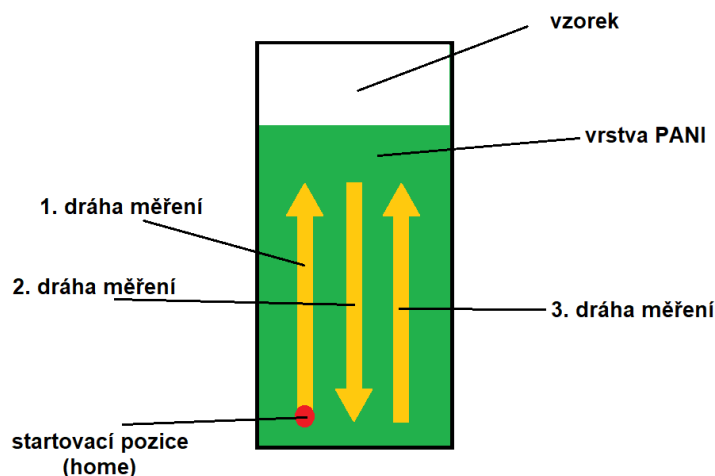
Na základě statistického zpracování se zjistilo, že porovnání dat naměřeného elektrického odporu při různých teplotách teploty není statisticky významný. Toto se potvrdilo pro celou časovou řadu i pro konkrétní časový okamžik. Z grafů se ověřil předpoklad stoupajícího elektrického odporu v čase pro všechny teploty. Statistická analýza zvolených dat prokázala opak předpokladu – teplota nemá vliv na změnu odporu. Avšak reálně polyanilinové vrstvy jsou náchylné na jakékoliv změny prostředí, teplot, vlhkosti a tlaku.

#### 5.2.4 Měření optické propustnosti

Hlavním cílem měření propustnosti PANI vrstvy byla procentuální změna propustnosti v dlouhodobém časovém horizontu a zjišťování homogenity vrstvy vodivého polymeru. Rozložení polyanilinové vrstvy není rovnoměrné a tloušťka vrstvy je větší v dolní části vzorku než na začátku. Je tomu tak kvůli výrobě vzorku. Jedná se o průhlednou vrstvu, takže pomocí světelného zdroje a detektoru na sběr světla můžeme zaznamenávat, jaká část světla prošla přes vzorek.

K samotnému procesu měření naleznete více informací v bakalářské práci [1]. Z jedné strany vzorku bez vrstvy PANI svítil širokospektrální zdroj bílého světla SLS201L/M. Na druhé straně přímo proti optickému vláknu zdroje se nacházelo snímáči optické vlákno. Hodnoty procházejícího světla se zaznamenávaly s periodou 1 s pomocí programu Safibra DAS 2.0.

Při nastavené rychlosti vertikálního posuvu v ovládacím programu LabVIEW a periody záznamu se v jedné proměřované řadě vrstvy naloguje 66–68 vzorků. Před spuštěním procesu se pro nejlepší navázání světla nastavila obě optická vlákna jejich manipulací a integračním časem v programu Safibra DAS 2.0. Po tomto nastavení se odstranilo parazitní světelné záření pomocí režimu „set dark“ a „set reference“. Vložil se příslušný vzorek a potvrdilo se měření transmittance. Ovládáním posuvů se začínalo z výchozí pozice v levém spodním rohu vzorku. Pomocí vertikálního a horizontálního posuvu se postupně proměřil celý vzorek. Po dojetí snímáče na konec řady se vykonávaný pohyb vertikálního posuvu zastavil a ukončil se záznam měřených dat. Horizontální posuv nastavil vlákna do další pozice posunutím do střední části a opět se zpustil záznam dat s vertikálním posuvem, tentokrát směrem dolů. Celkové měření probíhalo ve třech řadách. Pro lepší pochopení vidíte na obrázku 5.54 zakreslený průběh snímání dat.



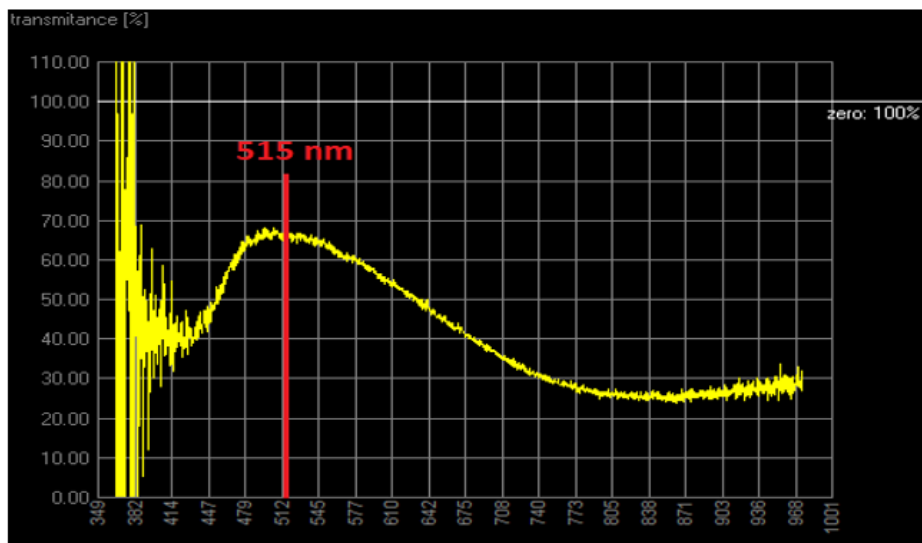
Obrázek 5.54: Pohyb po vzorku při měření optické propustnosti [1]

Teplotní nastavení v komoře se zachovalo stejné jako při měření elektrického odporu. Pro sadu PANI\_1–10 se snímala propustnost světla za pokojové teploty. Vzorky PANI\_11–20 se měřily při 55 °C. Vzorky určené pro chlazení PANI\_21–30 se zkoumaly pouze při teplotě -5 °C. Výzkum se prováděl opět na prvních pěti vzorcích z každé skupiny.

### 5.2.5 Vyhodnocení naměřené optické propustnosti

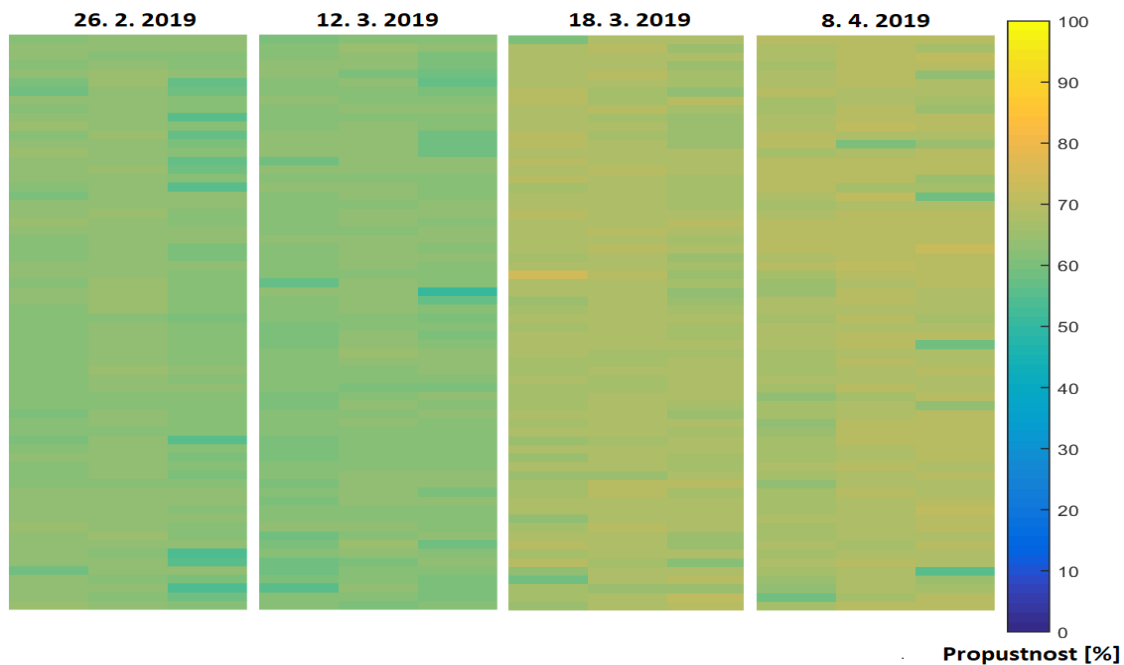
V návaznosti na bakalářskou práci se vyhodnocovala naměřená data pro vlnovou délku 515 nm, při které vykazoval vzorek s PANI vrstvou nízkou úroveň šumu a nejlepší procentuální hodnotu transmitance z provedené spektrální charakteristiky z počátku měření. Celkové pásmo vlnových délek a jejich transmitancí můžete vidět na obrázku 5.55. Transmitanci můžeme definovat jako podíl intenzity světla, které prošlo vzorkem ku intenzitě světla, které do vzorku vstoupilo. Při vlnové délce 515 nm odpovídá transmitance přibližně 67 %.

V bakalářské práci probíhalo pravidelné týdenní měření do 8. 4. 2019. První data propustnosti se zaznamenala z 26. 2. 2019 po opravení zautomatizované sestavy. Ze získaných dat se vyhodnotil postupný nárůst procentuální propustnosti světla. Pro vzorky PANI\_1–10 určené pokojové teplotě se propustnost pohybovala okolo 61,8 % v počáteční fázi. Na konci bakalářské práce se hodnoty dostávaly na úroveň 67,83 %. Druhá skupina vzorků PANI\_11–20, která sloužila pro zahřívání, zpočátku vykazovala průměrně 57,46 %. V závěru podle grafického zpracování dosahovala procentuální propustnost průměrně 66,33 %. Měření probíhalo při teplotě 55 °C, která se udržovala pomocí Peltierových článků. U sady vzorků PANI\_21–30 určených pro chlazení se udržovalo stabilně -5 °C. Zpočátku se propustnost světla držela kolem 54,76 %. V posledním měření 8. 4. 2019 dosahovala 65 až 70 %.

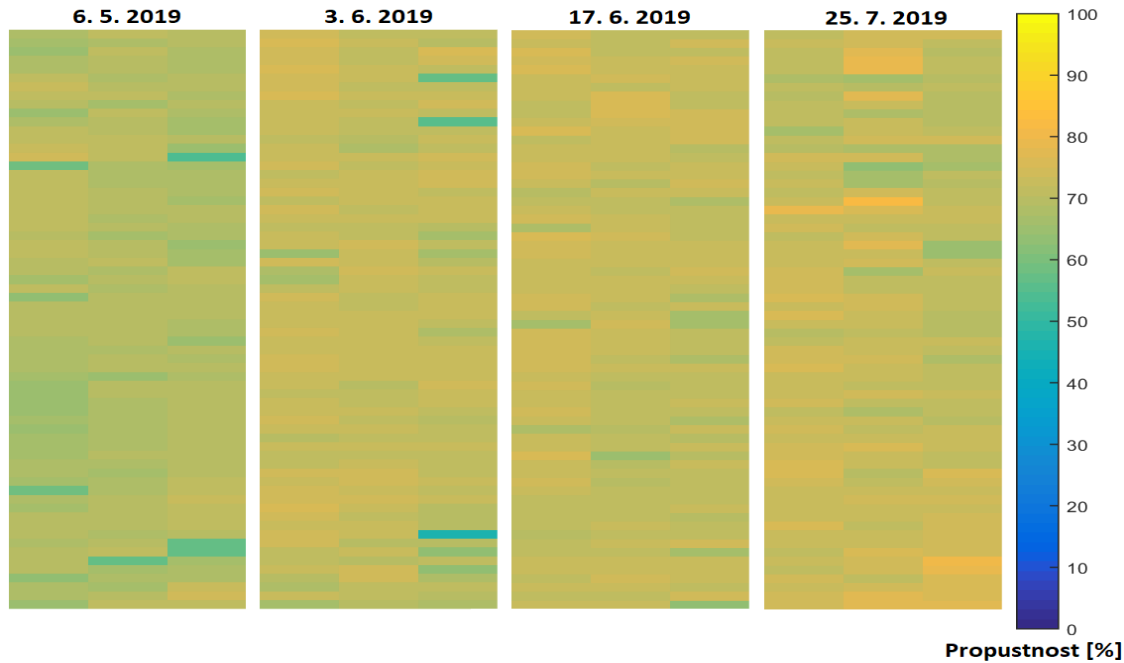


Obrázek 5.55: Spektrální charakteristika propustnosti vzorku PANI\_1 [1]

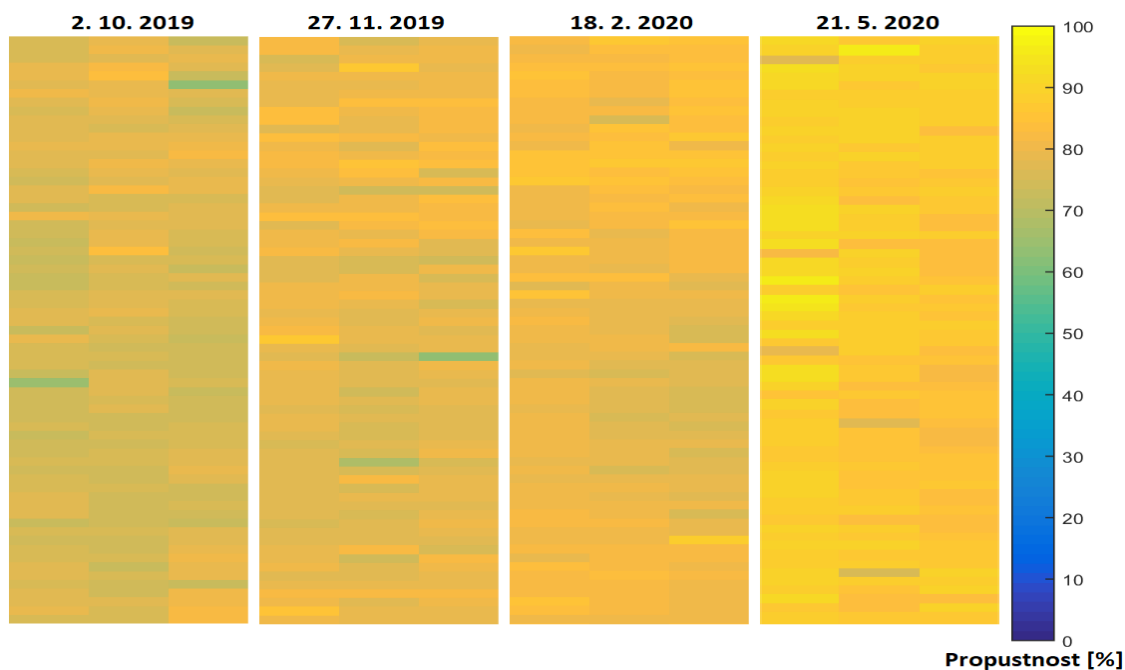
Následné grafické znázornění slouží jako kompletní přehled od začátku měření, až po jeho ukončení 21. 5. 2020. Jedná se o 12 postupně jdoucích časových okamžiků v průběhu více než ročního měření. Pro porovnání se vybral ze skupiny PANI\_1–10 vzorek PANI\_3 (grafy 5.56, 5.57, 5.58) a PANI\_4 (grafy 5.59, 5.60, 5.61). Můžete vidět podobný postupný průběh. Ze začátku (26. 2. 2019) jsou vykresleny zelenou barvou s nádechy modré a oranžové barvy, což odpovídá zhruba 55–60 % na stupnici. Na konci měření bakalářské práce (8. 4. 2019) dosahují 70 %. Po 2 měsících (17. 6. 2019) se posunula hranice propustnosti na 71,42 %. Za další 3,5 měsíce (2. 10. 2019) se hodnoty pohybovaly průměrně 74,02 %. Mezi měřeními 27. 11. 2019 a 18. 2. 2020 je jen nepatrný rozdíl. Výsledky jednotlivých bodů nabývají 75 až 85 %. Koncové měření (21. 5. 2020) vykazuje procentuální propustnost průměrně 87,76 %. V tomto období byla skupina vzorků PANI\_1–10 úplně degradována a ukončilo se měření propustnosti. Na grafickém zpracování se prokázalo, že postupem času dochází ke zvyšování propustnosti PANI vrstvy. Vlivem času, vnějších vlivů, opotřebení a degradací materiálu dochází k poškození vrstvy polymeru a ke zhoršení jeho vlastností.



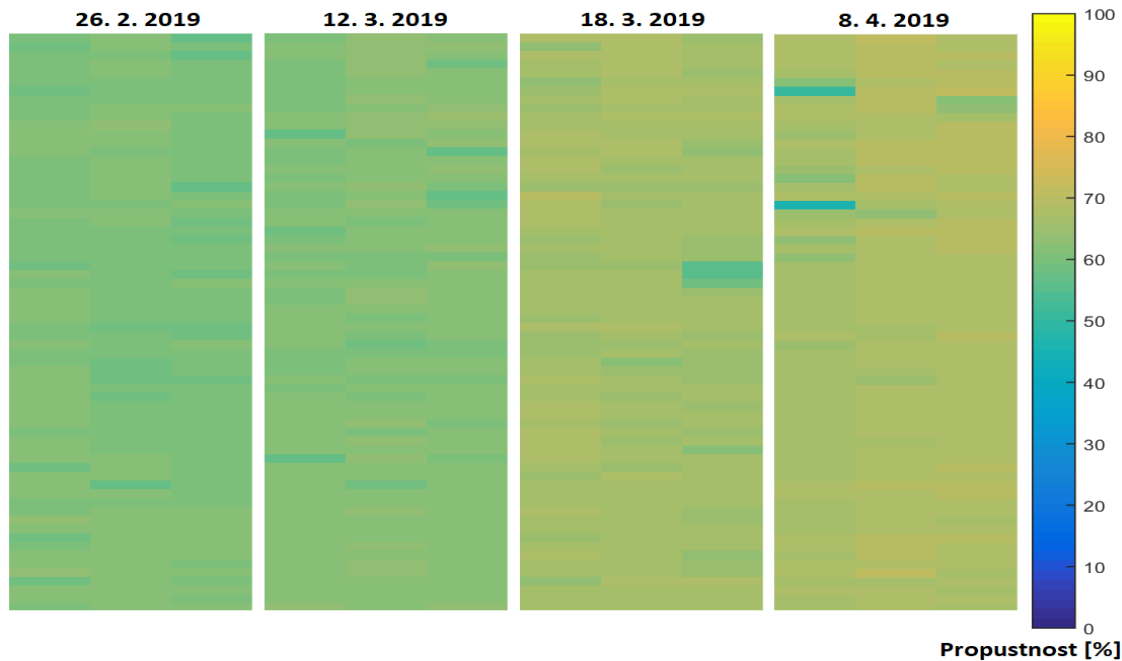
Obrázek 5.56: Propustnost PANI\_3 při pokojové teplotě od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)



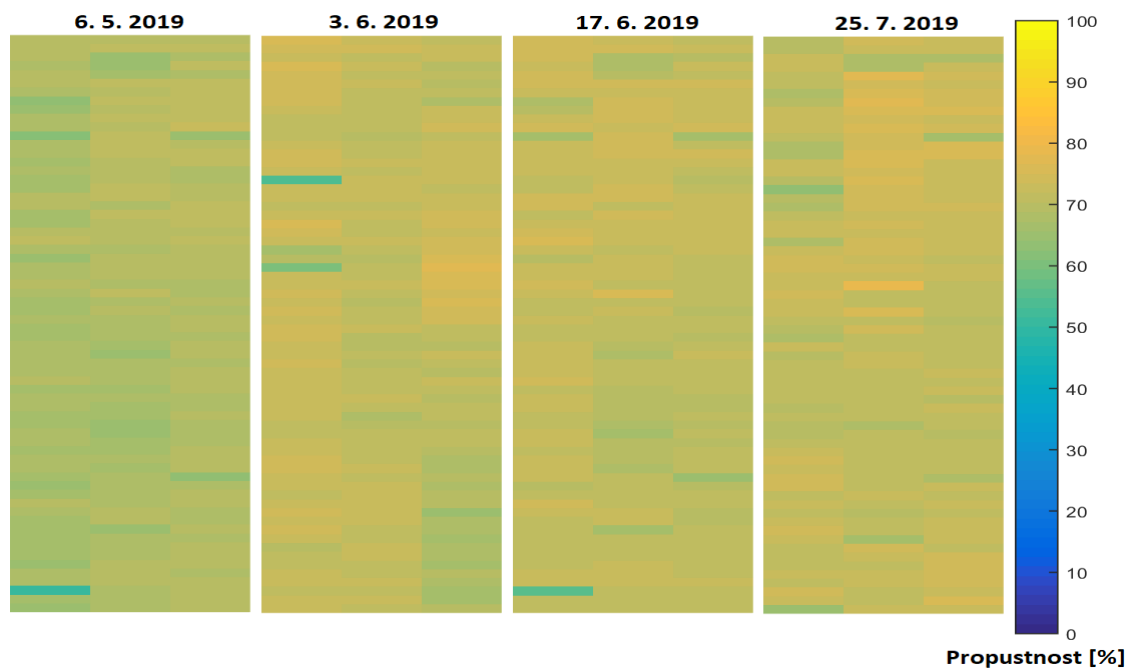
Obrázek 5.57: Propustnost PANI\_3 při pokojové teplotě od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)



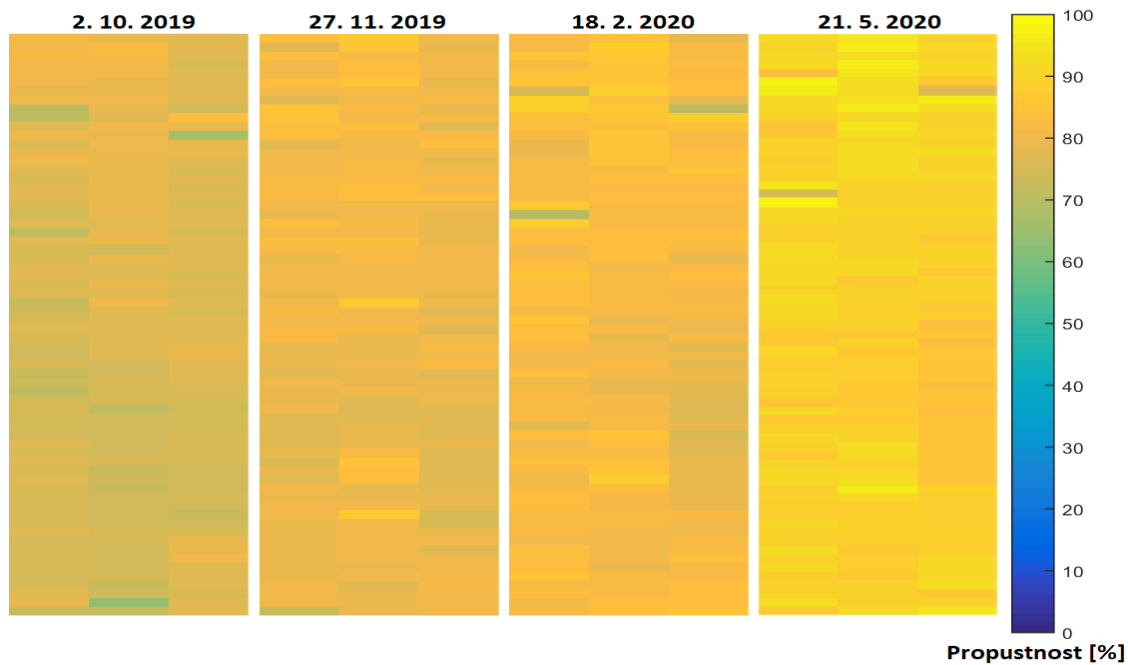
Obrázek 5.58: Propustnost PANI\_3 při pokojové teplotě od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.59: Propustnost PANI\_4 při pokojové teplotě od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.60: Propustnost PANI\_4 při pokojové teplotě od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)



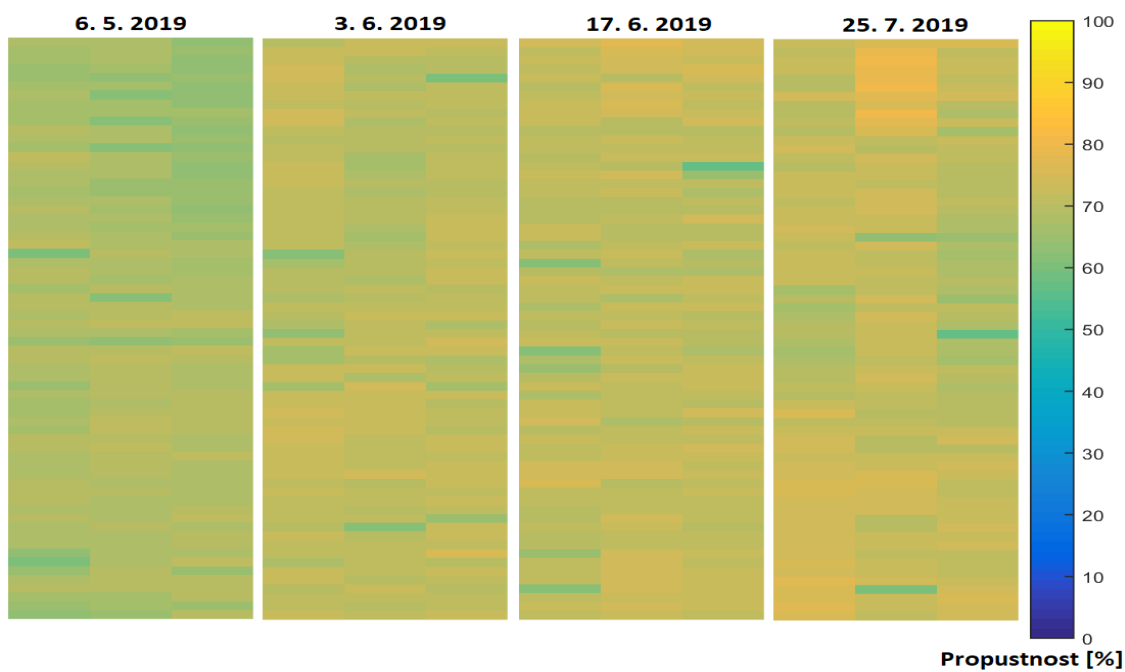
Obrázek 5.61: Propustnost PANI\_4 při pokojové teplotě od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)



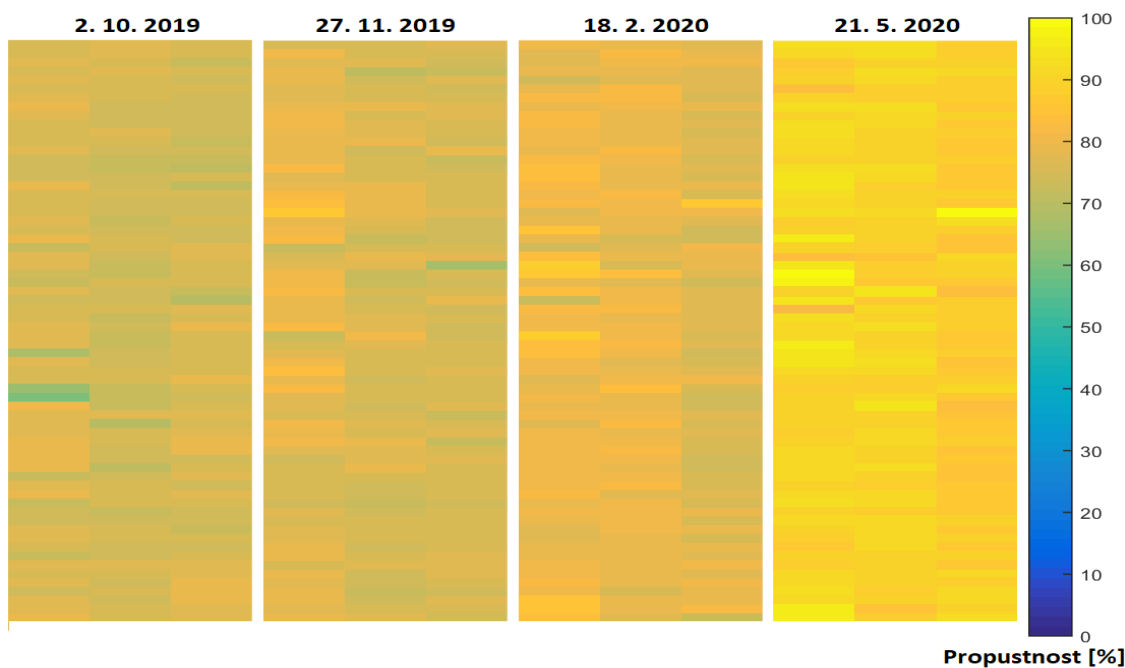
Z druhé skupiny PANI\_11–20 se vybral vzorek PANI\_13 (grafy 5.62, 5.63, 5.64) a PANI\_14 (grafy 5.65, 5.66, 5.67). Z důvodu zahřívání materiálu se proces degradace nastartoval rychleji. V posledním měření (21. 5. 2020) se hodnoty průměrně pohybovaly okolo 90,41 %. Při měření odporu taktéž dosahovaly vzorky vyšších hodnot, má to souvislost s pravidelným podstupováním procesu zahřívání.



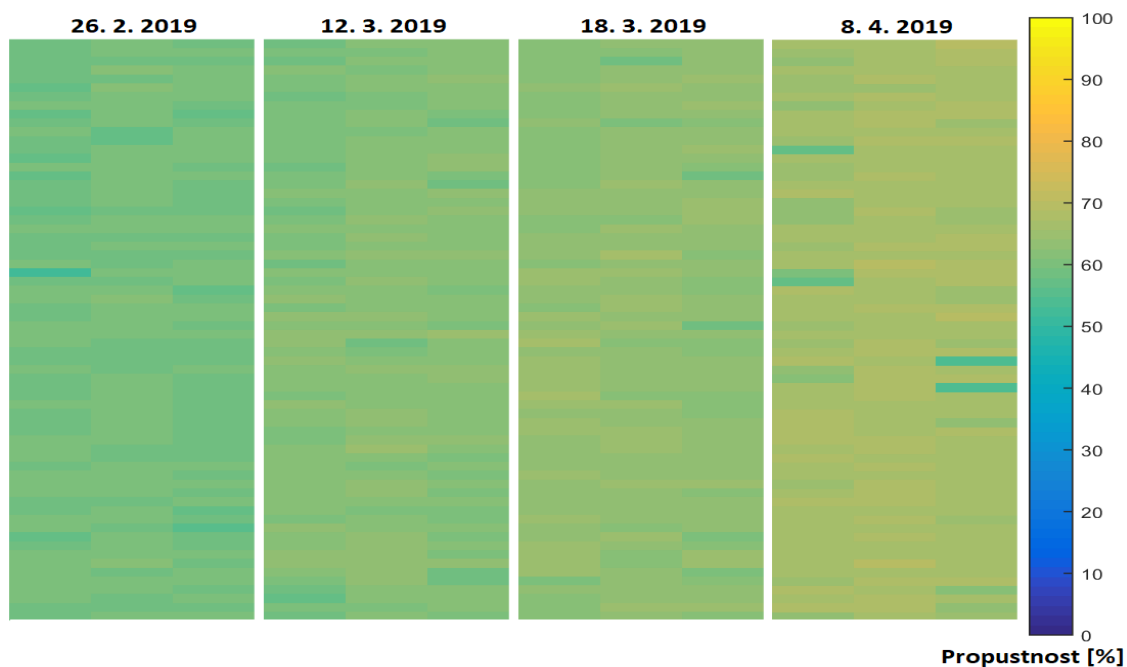
Obrázek 5.62: Propustnost PANI\_13 při zahřívání 55 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)



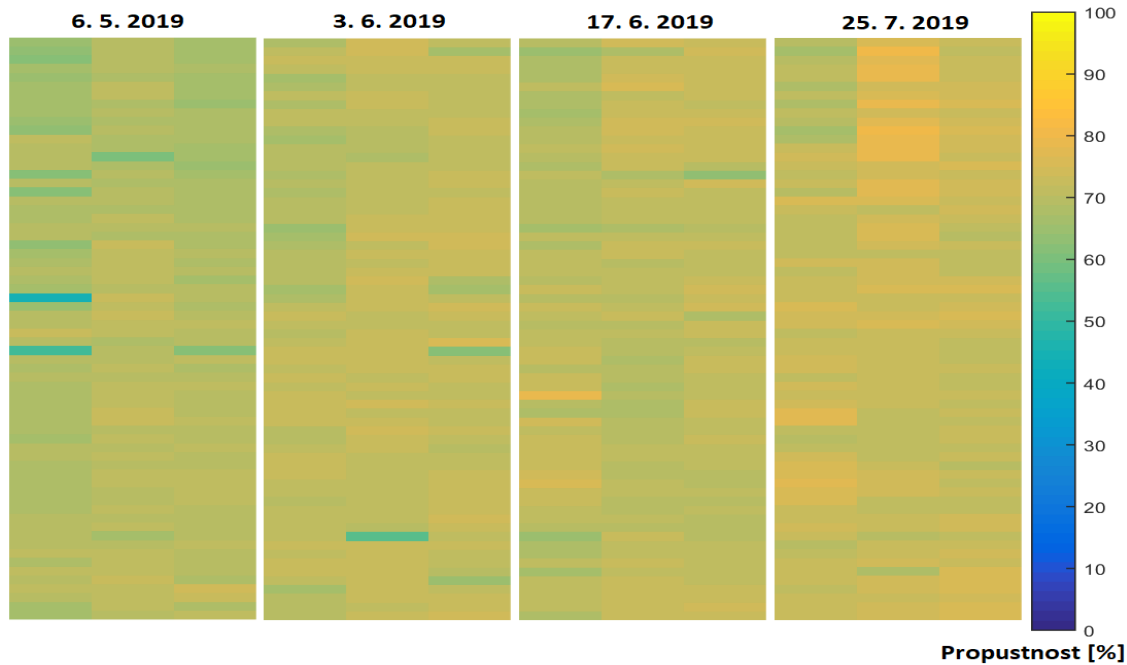
Obrázek 5.63: Propustnost PANI\_13 při zahřívání 55 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)



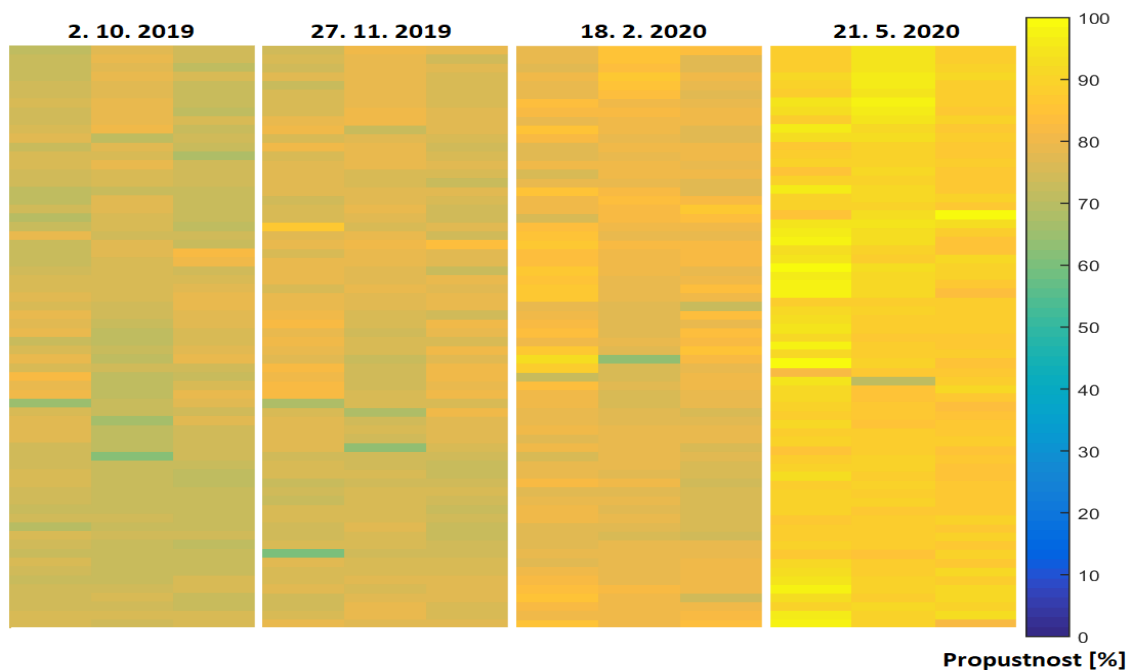
Obrázek 5.64: Propustnost PANI\_13 při zahřívání 55 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.65: Propustnost PANI\_14 při zahřívání 55 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.66: Propustnost PANI\_14 při zahřívání 55 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)

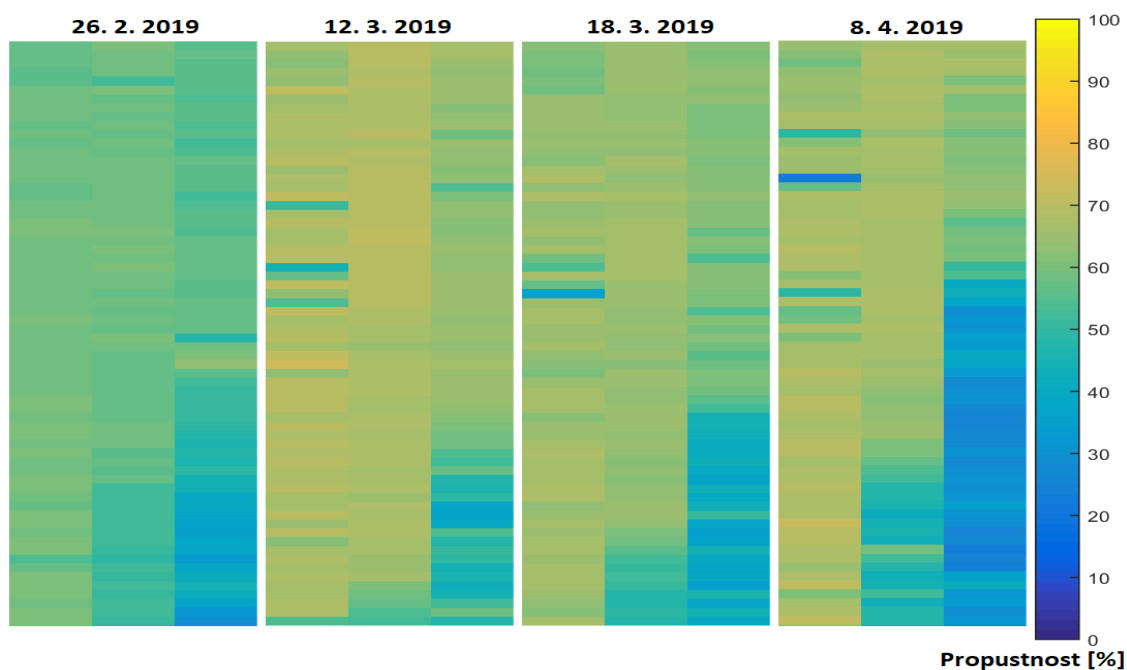


Obrázek 5.67: Propustnost PANI\_14 při zahřívání 55 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)

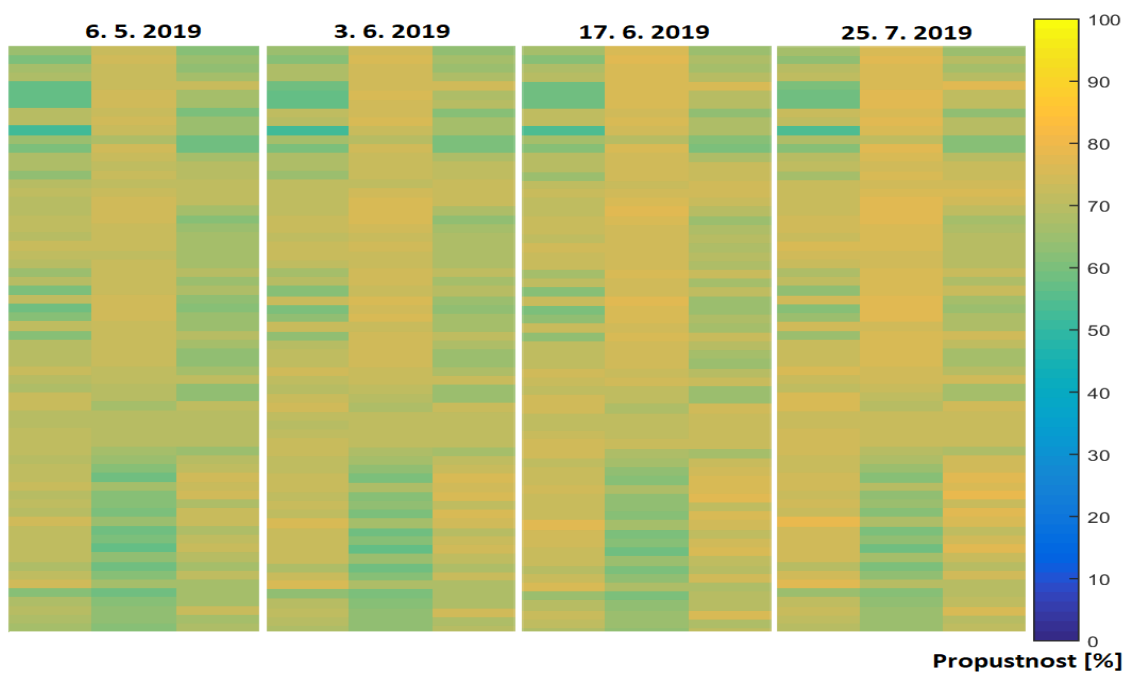
Poslední skupina PANI\_21–30 vykazovala výrazně lepší výsledky oproti vzorkům určeným pro pokojovou teplotu a zahřívání. Již z počátku se propustnost pohybovala průměrně na 54,76 % a neustále si držela o nižší hodnoty oproti ostatním skupinám.

V bakalářské části vidíte místy i 30 % procentuální propustnost. Důvodem je špatné nastavení optických vláken. Vláknem se při dojezdu dotýkalo boční stěny komory a došlo ke značnému vyvážení světla. Vytváření námrazy boků komory také ubíralo místo pro pohyb vláken. V dalších měřeních se toto již neděje. Proběhlo značné testování a oprava trajektorie, tak aby se vlákna o stěnu neopírala při pojezdu po vzorku.

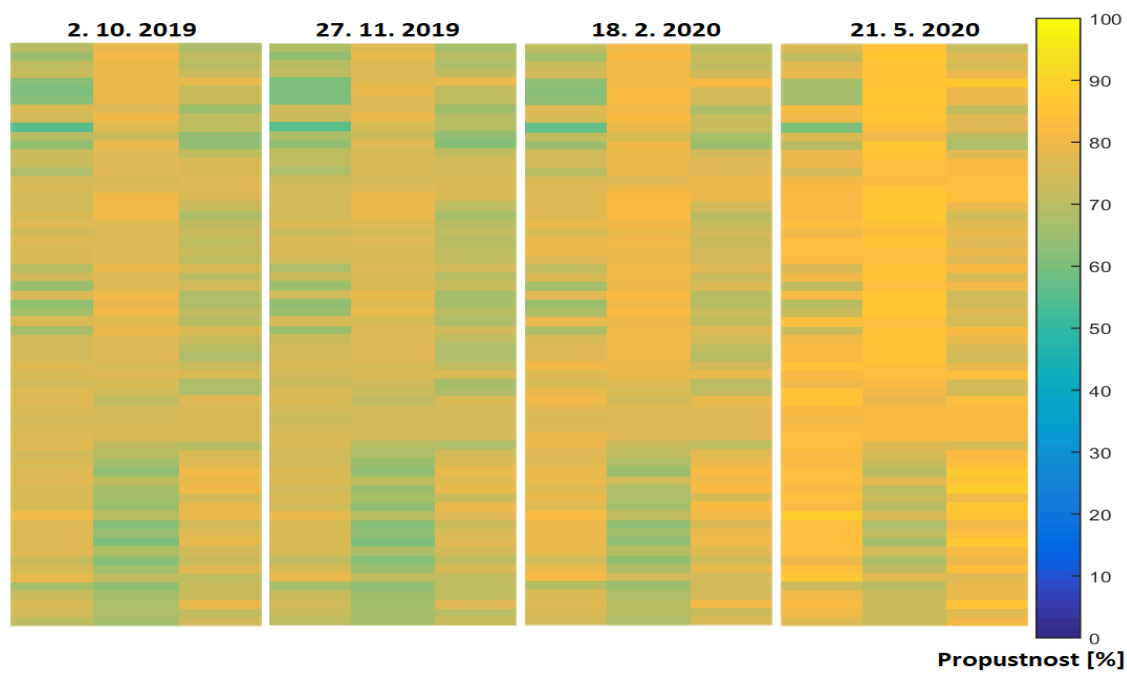
Na grafickém znázornění vzorku PANI\_23 (graf 5.68, 5.69 a 5.70) a PANI\_26 (graf 5.71, 5.72 a 5.73) můžete vidět, že výsledky z měření 17. 6. 2019 se pohybují v oblasti 65–75 % (průměrně 69,95 %). Mezi daty 2. 10. 2019 a 18. 2. 2020 vidíte, že dochází jen k nepatrnému zhoršení. Hodnoty se drží v rozmezí 70 až 80 %. V posledním měření (21. 5. 2020) nedochází tak k dramatickému nárůstu propustnosti. Je zde velký rozptyl znázorněných barev, některé části se stále drží kolem 70 %, některé jdou až do 85 % (průměrně 79,41 %). Oproti předchozím skupinám vykazují tyto vzorky větší stabilitu. Se skupinou PANI\_11–20 je to rozdíl 11 %.



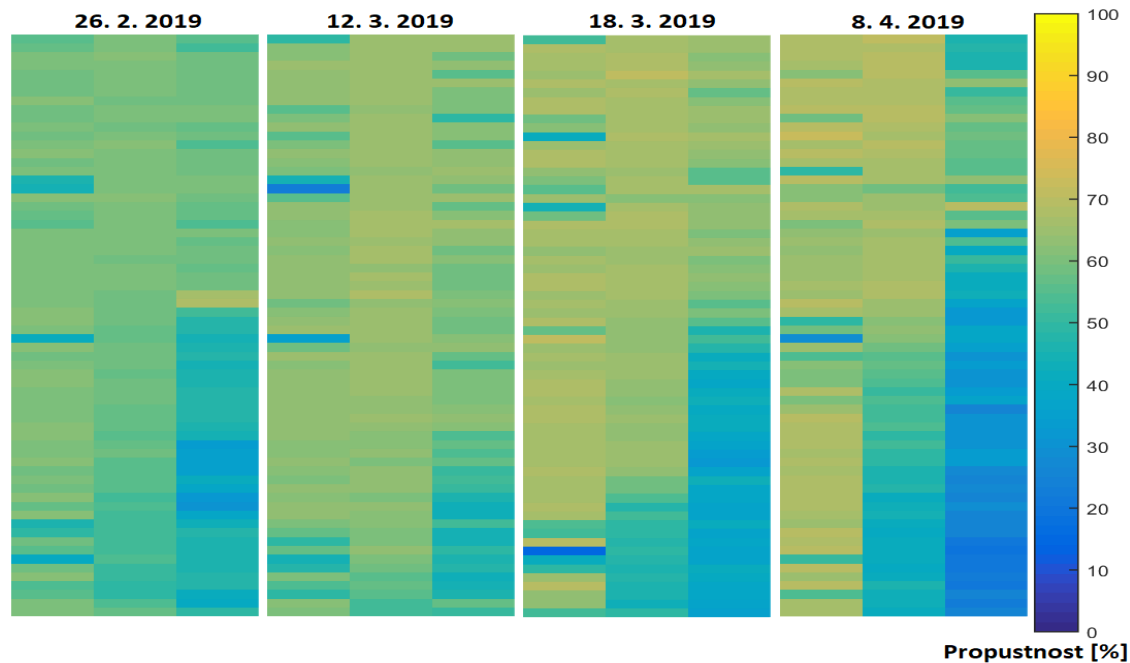
Obrázek 5.68: Propustnost PANI\_23 při chlazení -5 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)



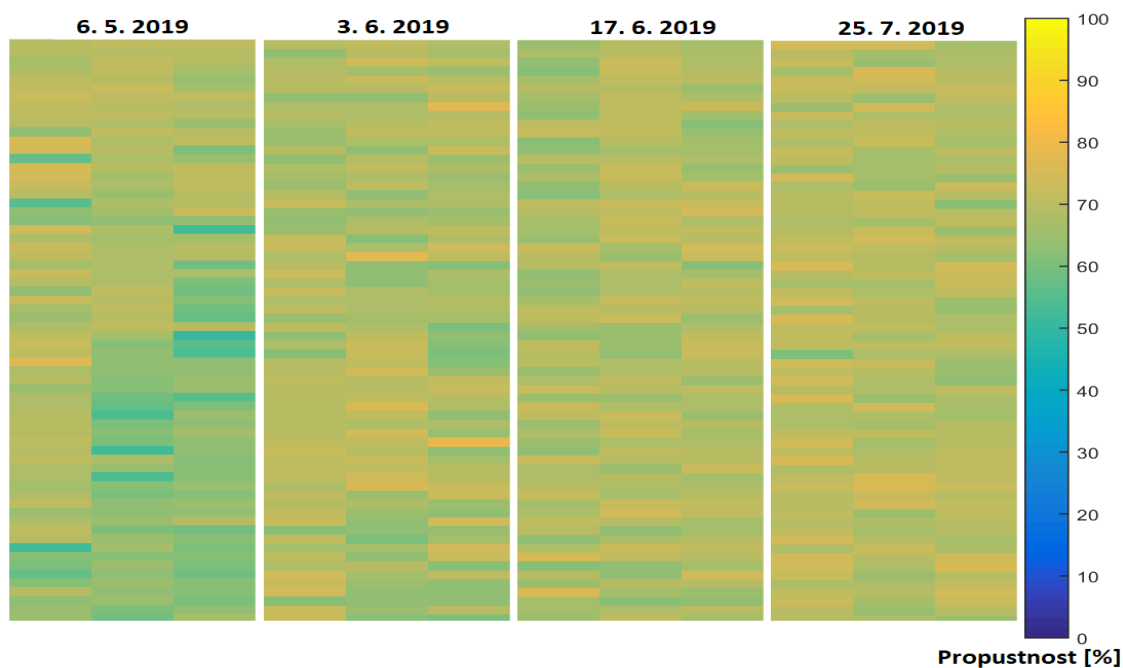
Obrázek 5.69: Propustnost PANI\_23 při chlazení -5 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)



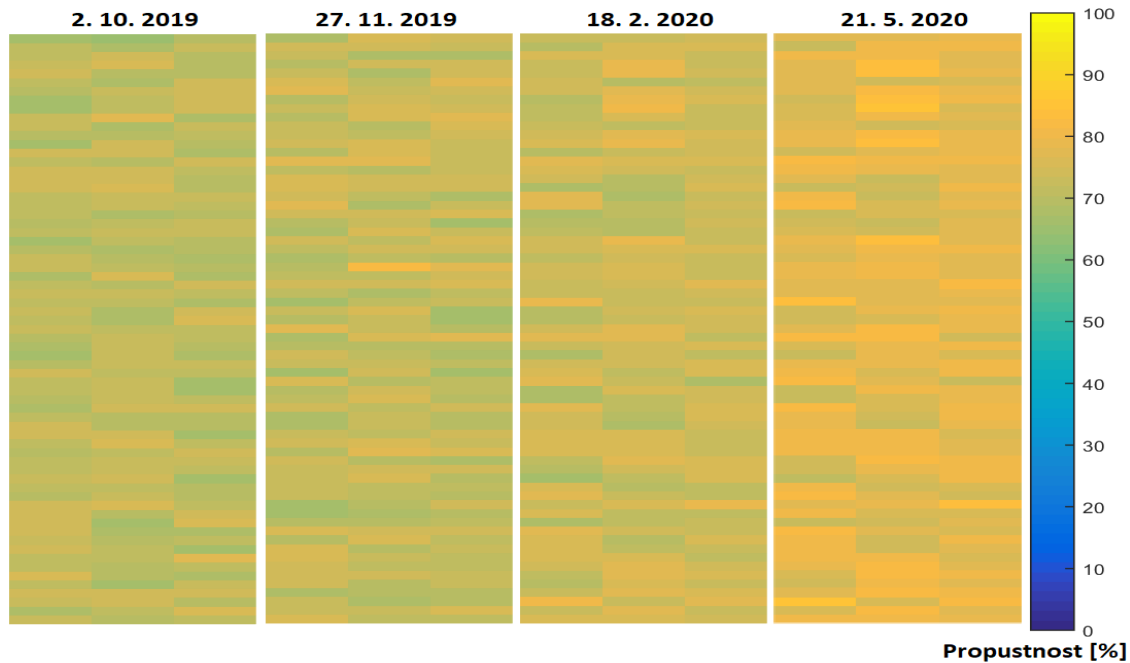
Obrázek 5.70: Propustnost PANI\_23 při chlazení -5 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.71: Propustnost PANI\_26 při chlazení -5 °C od 26. 2. 2019 do 8. 4. 2019 (vlnová délka 515 nm)

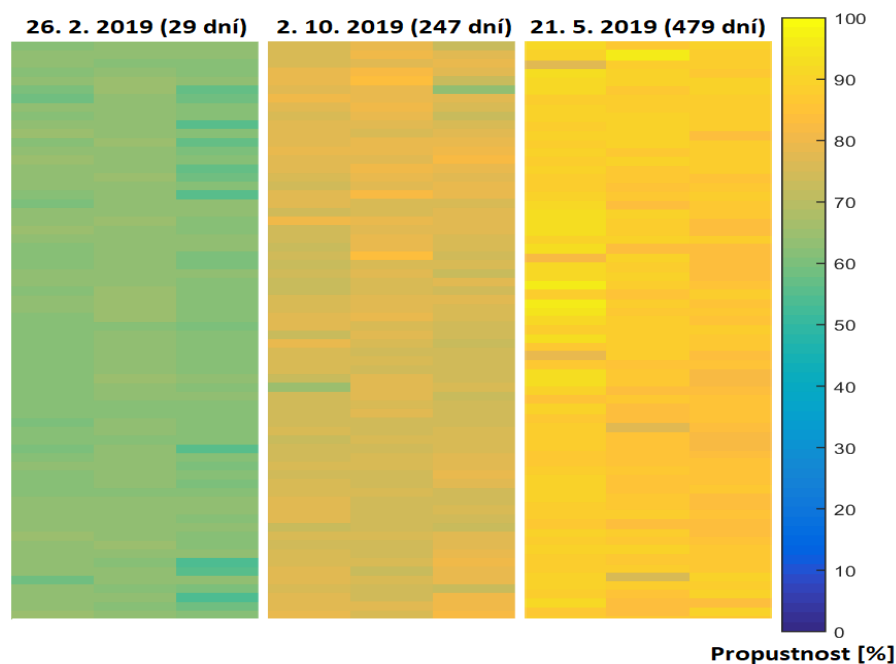


Obrázek 5.72: Propustnost PANI\_26 při chlazení -5 °C od 6. 5. 2019 do 25. 7. 2019 (vlnová délka 515 nm)



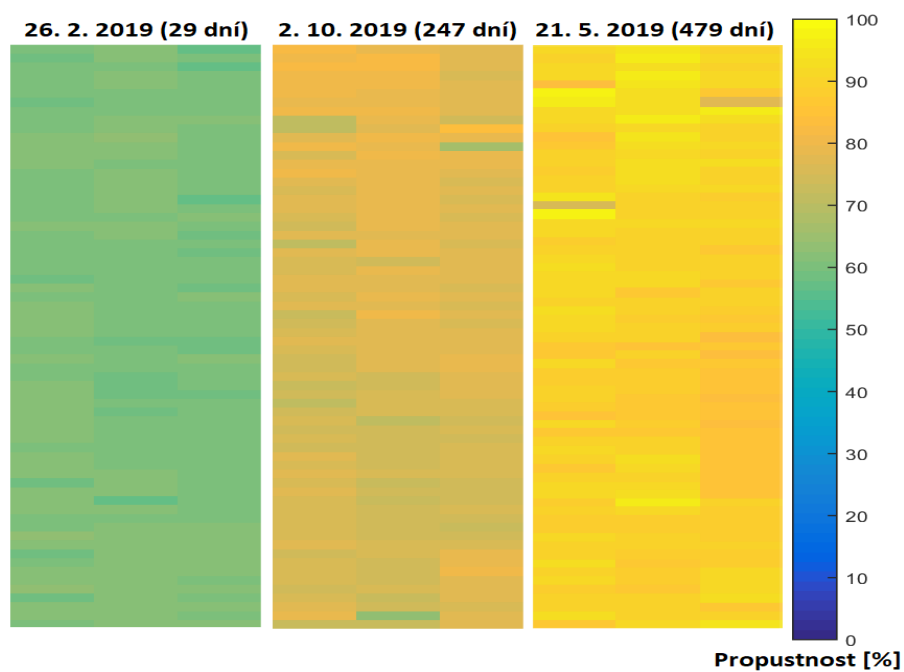
Obrázek 5.73: Propustnost PANI\_26 při chlazení -5 °C od 2. 10. 2019 do 21. 5. 2020 (vlnová délka 515 nm)

V dalším grafickém zpracování 5.74, 5.75, 5.76, 5.77, 5.78 a 5.79 vidíte přehled počátečního, středového a konečného měření vyjádřené v datumech i ve dnech. Můžete si všimnout, že rozdíl mezi výrobou vzorků pro pokojovou teplotu a zahřívání je 7 dní. V posledních fázích se degradace materiálu zrychluje, takže tento týden mohl hrát velkou roli ve výsledném porovnání. Každopádně vliv zahřívání zhoršuje vlastnosti materiálu vodivého polymeru.

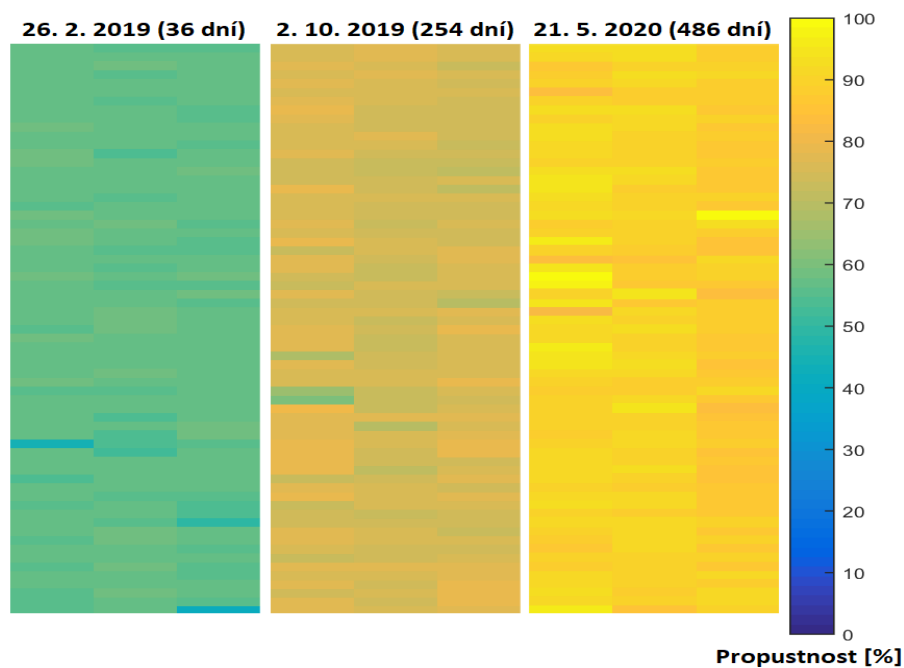


Obrázek 5.74: Porovnání propustnosti PANI\_3 při pokojové teplotě (vlnová délka 515 nm)

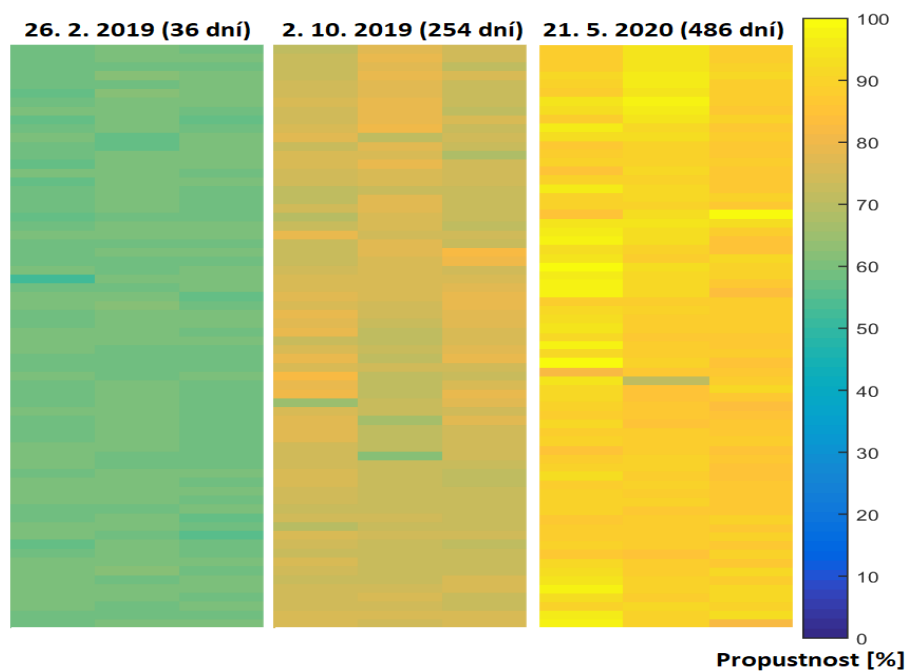




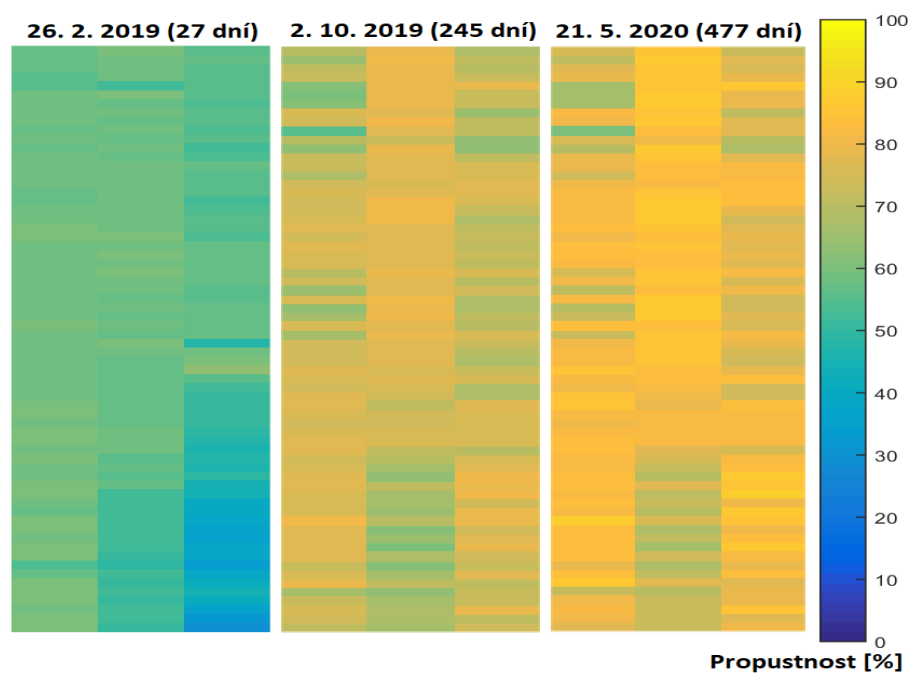
Obrázek 5.75: Porovnání propustnosti PANI\_4 při pokojové teplotě (vlnová délka 515 nm)



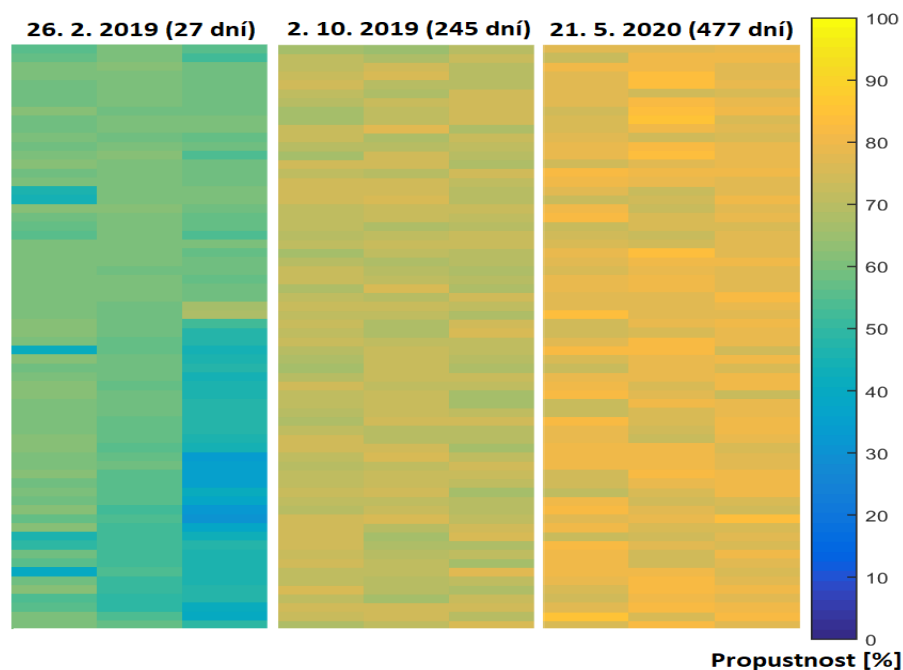
Obrázek 5.76: Porovnání propustnosti PANI\_13 při zahřívání 55 °C (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.77: Porovnání propustnosti PANI\_14 při zahřívání 55 °C (vlnová délka 515 nm)

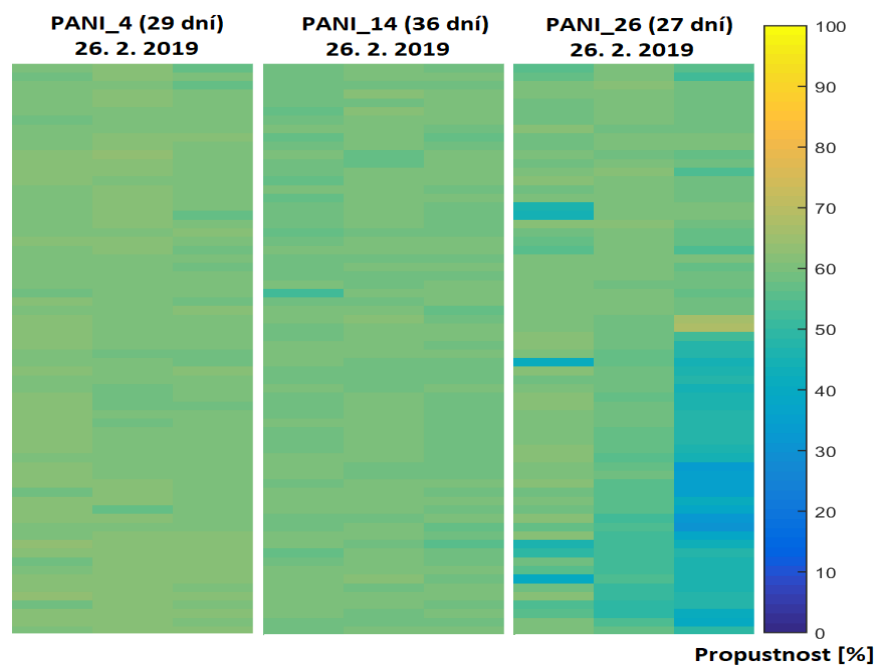


Obrázek 5.78: Porovnání propustnosti PANI\_23 při chlazení -5 °C (vlnová délka 515 nm)

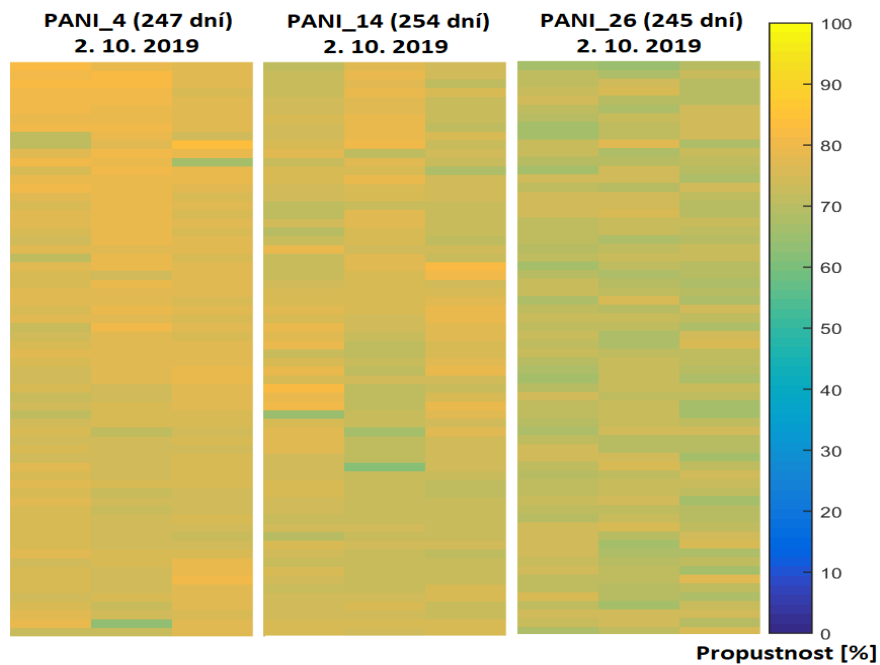


Obrázek 5.79: Porovnání propustnosti PANI\_26 při chlazení -5 °C (vlnová délka 515 nm)

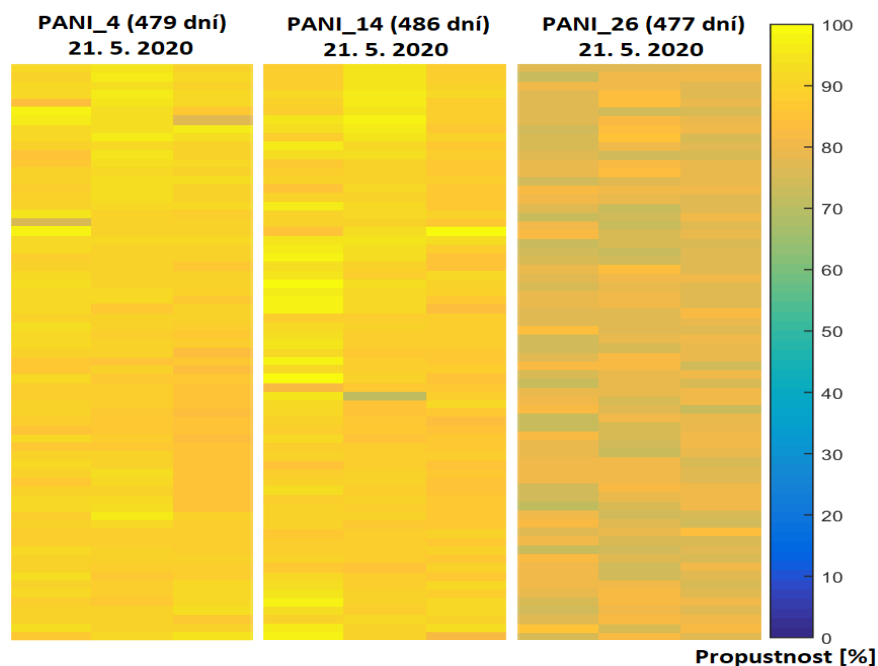
Na obrázcích 5.80, 5.81, 5.82 je zobrazeno porovnání 3 zástupců z jednotlivých skupin. Je vidět, že z počátku vzorek PANI\_4 vykazuje horší hodnoty než PANI\_14. V konečném měření se jejich role prohodí. Za to PANI\_26 je neustále pozadu oproti zbytku. Všechno lze krásně pozorovat na barevných mapách graficky zpracovaných dat.



Obrázek 5.80: Porovnání propustnosti 26. 2. 2019 pro PANI\_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm)



Obrázek 5.81: Porovnání propustnosti 2. 10. 2019 pro PANI\_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm)

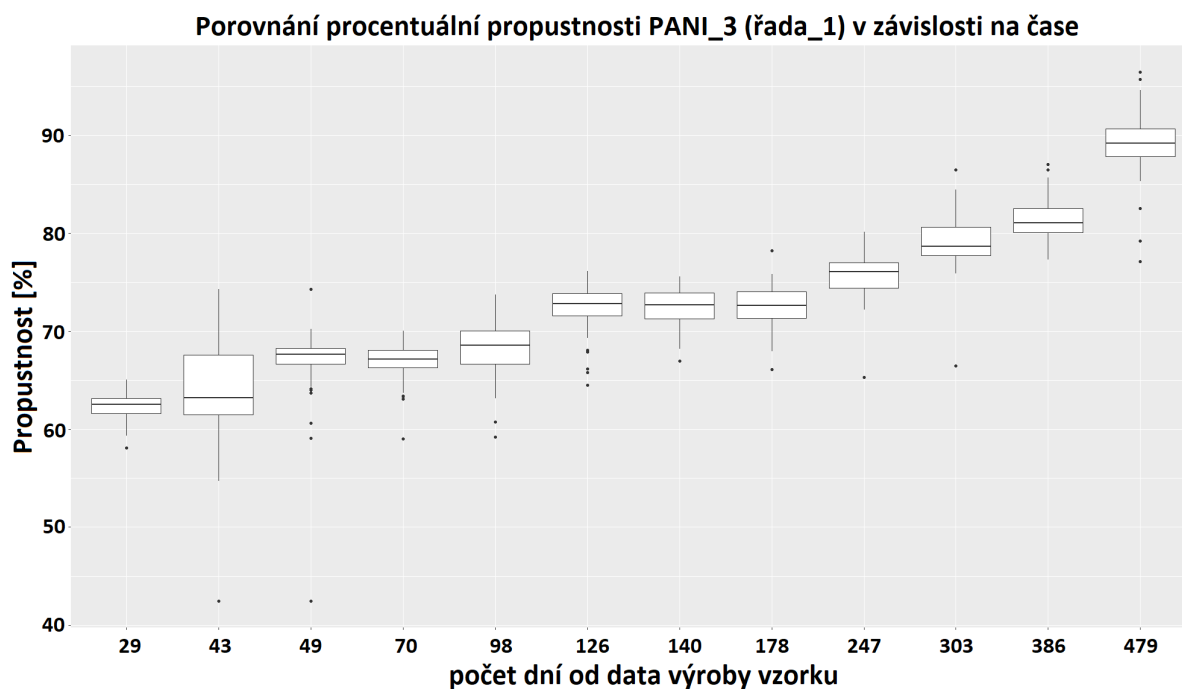


Obrázek 5.82: Porovnání propustnosti 21. 5. 2020 pro PANI\_4, 14, 26 (vlnová délka 515 nm)

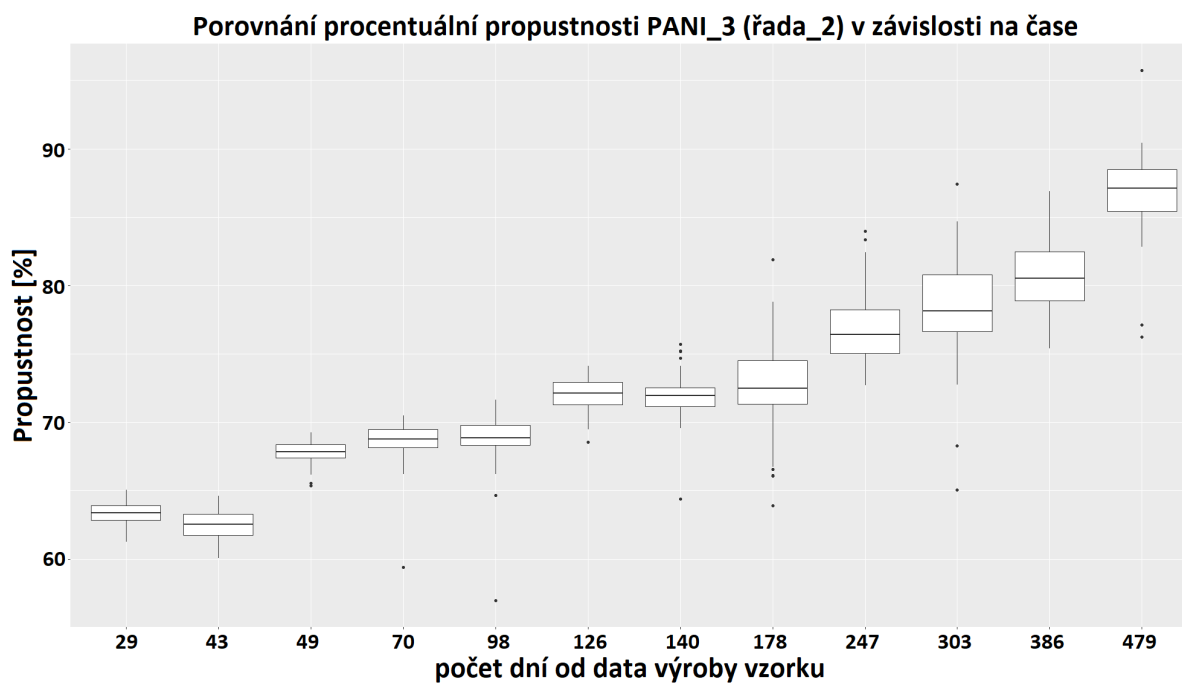
## 5.2.6 Statistické zpracování

### 5.2.6.1 Vyhodnocení propustnosti na základě krabicových grafů

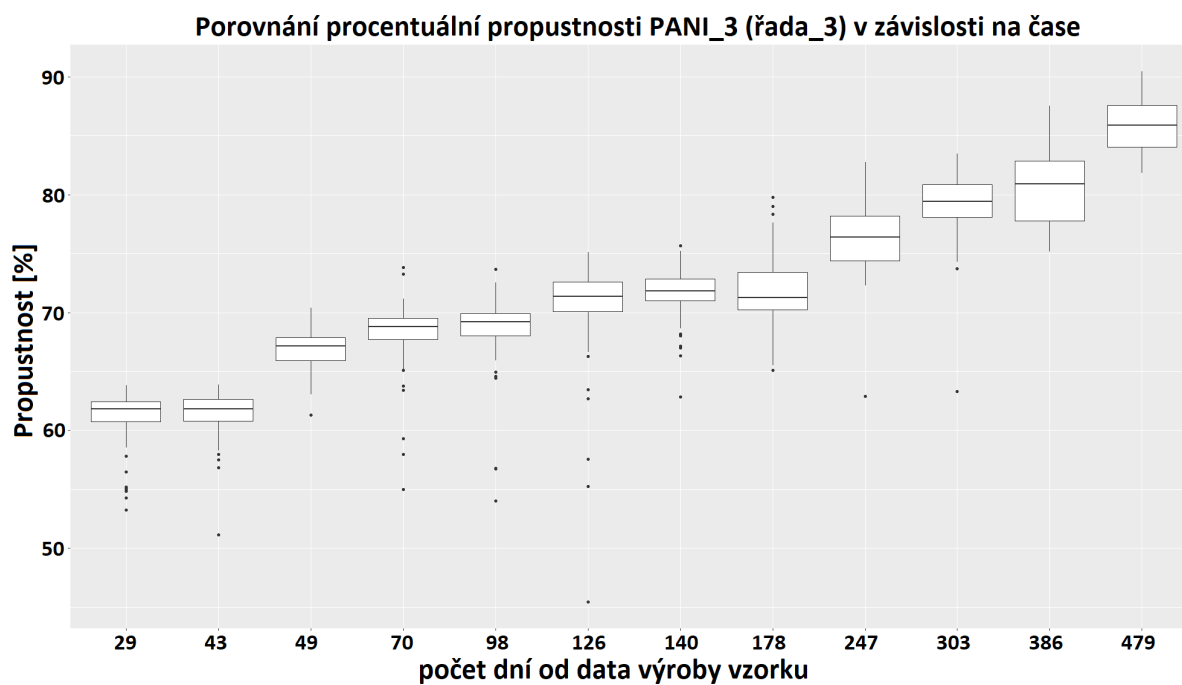
Celkem 12 časových okamžiků se zobrazilo formou krabicových grafů pro vzorek PANI\_3 testovaný za pokojové teploty, PANI\_13 při 55 °C a PANI\_26 při -5 °C. Jednotlivý graf představuje jednu ze tří řad, po kterých se vrstva polyanilinu proměřovala. Tento průběh je zobrazen na obrázku 5.54. Vytvořily se 3 grafy pro každý vzorek (řada\_1, řada\_2 a řada\_3). Zvolené tři linie vytvářejí celkový obrázek o homogenitě vrstvy PANI. V každém krabicovém zobrazení je závislost procentuální propustnosti světla a počtu dní od data výroby vzorku (stáří vrstvy PANI). Na všech grafech můžete vidět ověření předpokladu, tedy zvyšování procentuální propustnosti v čase a tím ke zhoršování vlastností polyanilinových vrstev. Při porovnání grafů 5.89, 5.90, 5.91 vzorku PANI\_26 ze skupiny pro chlazení a zbylých grafů ostatních skupin (grafy 5.83, 5.84, 5.85, 5.86, 5.87, 5.88) je patrné, že vzorek PANI\_26 nabývá vyšší propustnosti pomaleji.



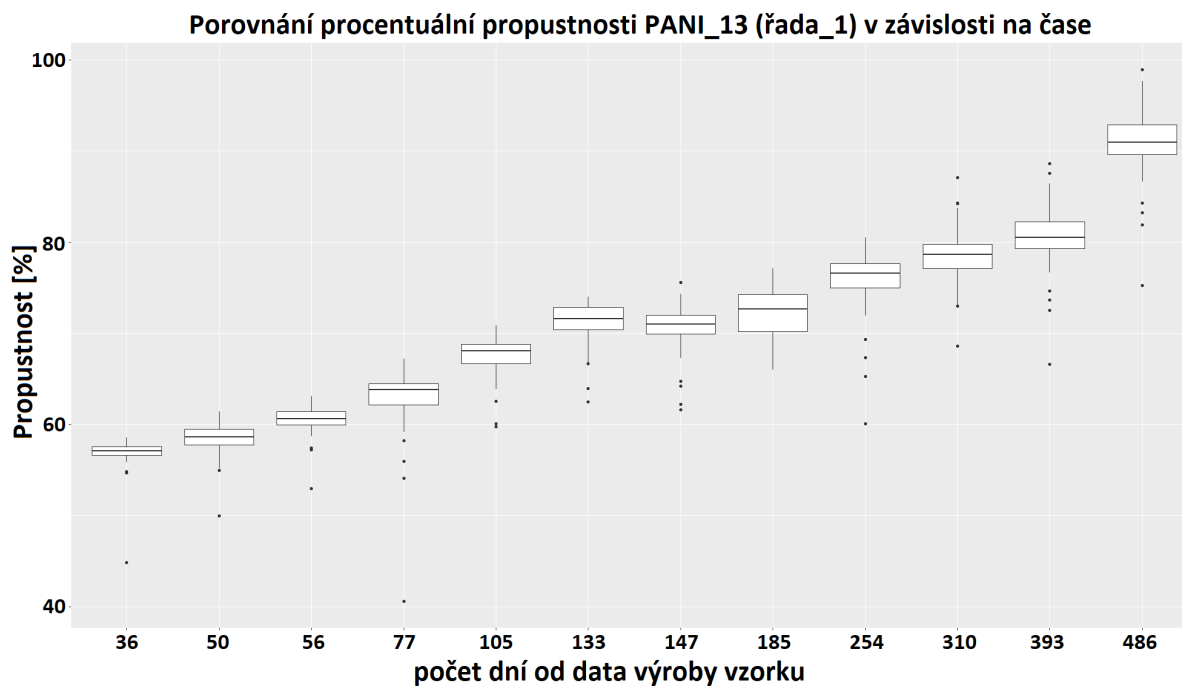
Obrázek 5.83: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_3 řada\_1



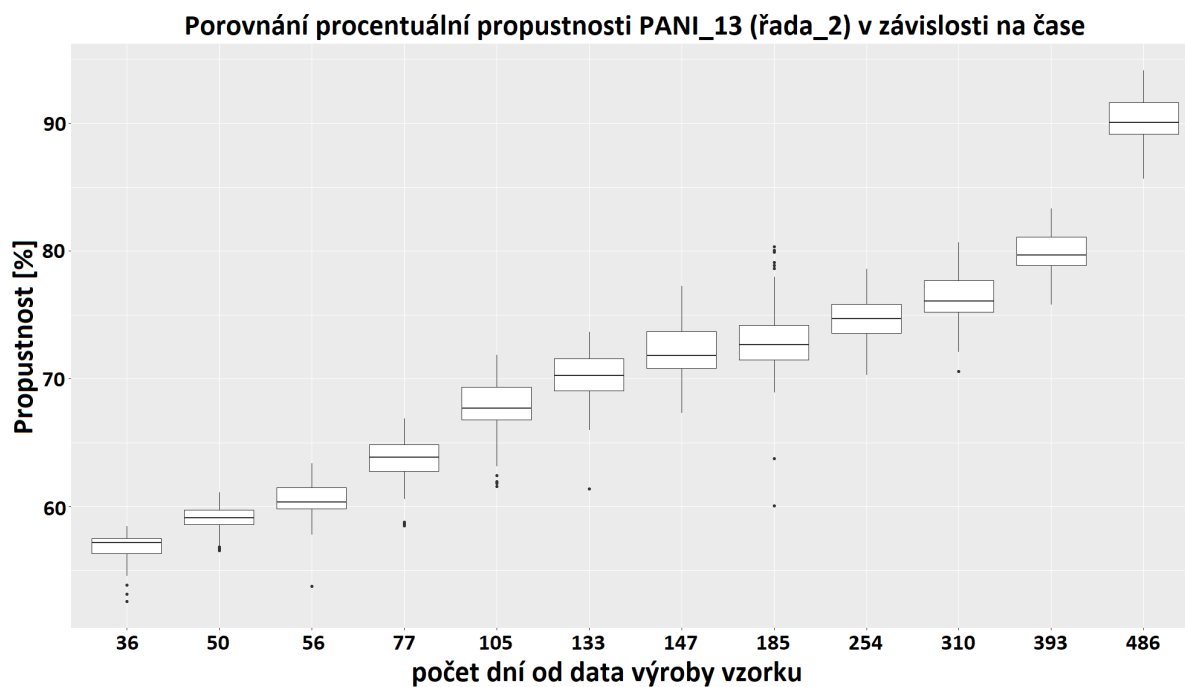
Obrázek 5.84: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_3 řada\_2



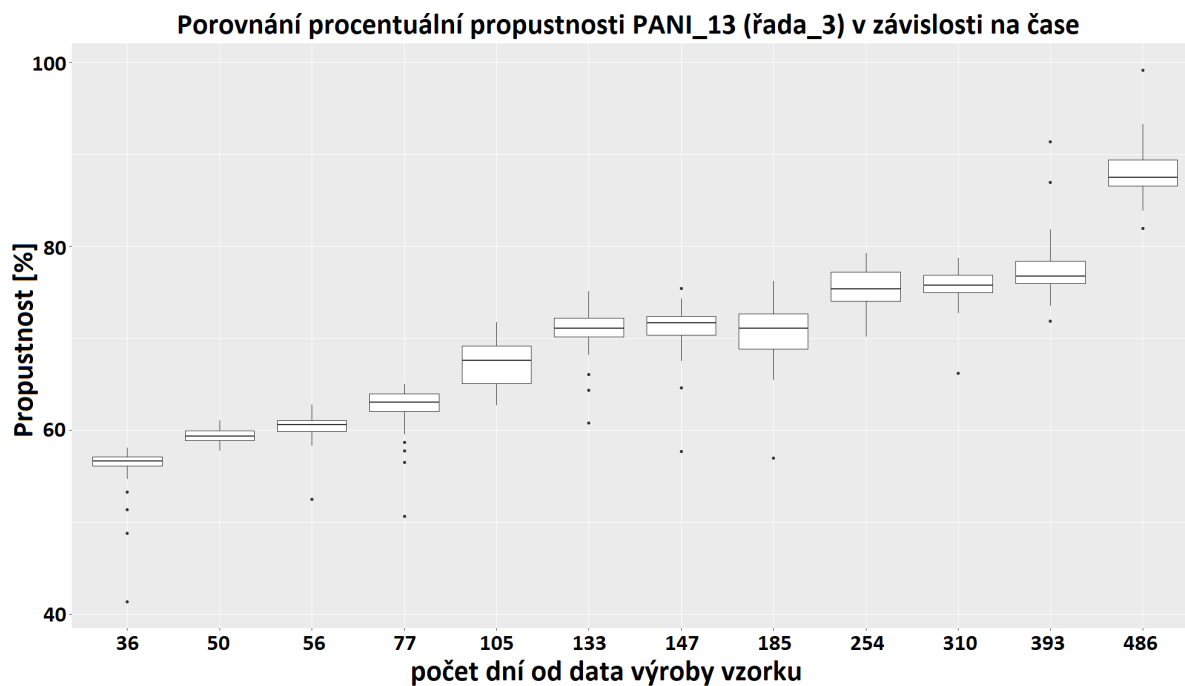
Obrázek 5.85: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_3 řada\_3



Obrázek 5.86: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_13 řada\_1

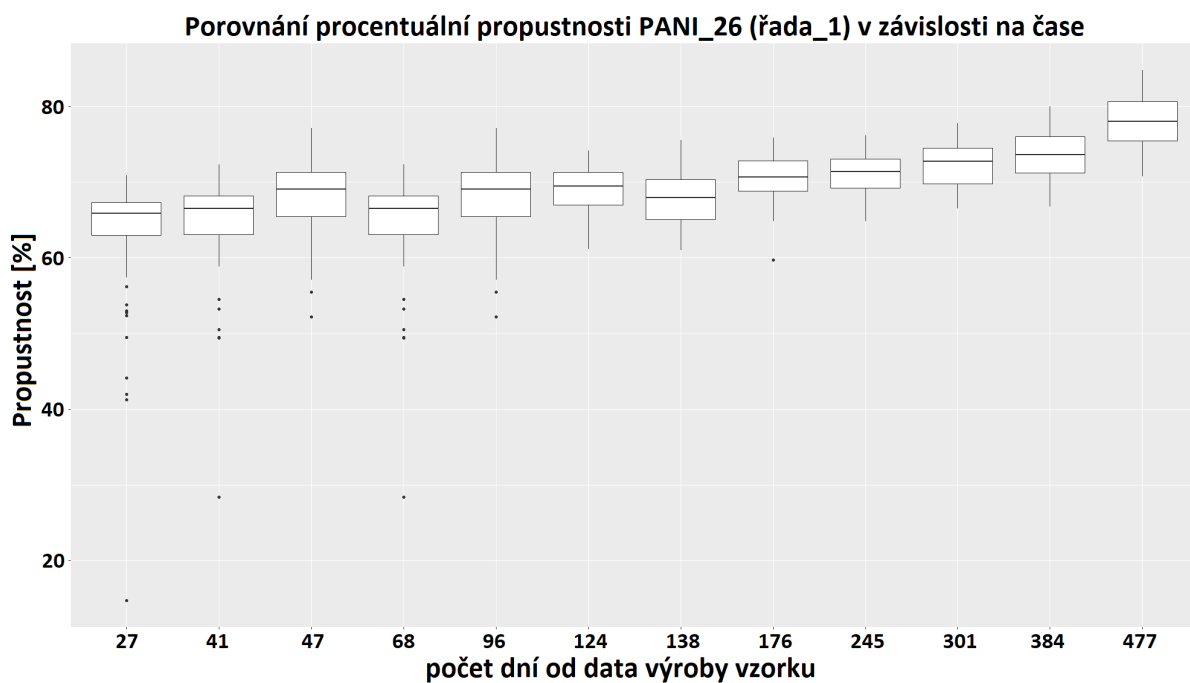


Obrázek 5.87: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_13 řada\_2

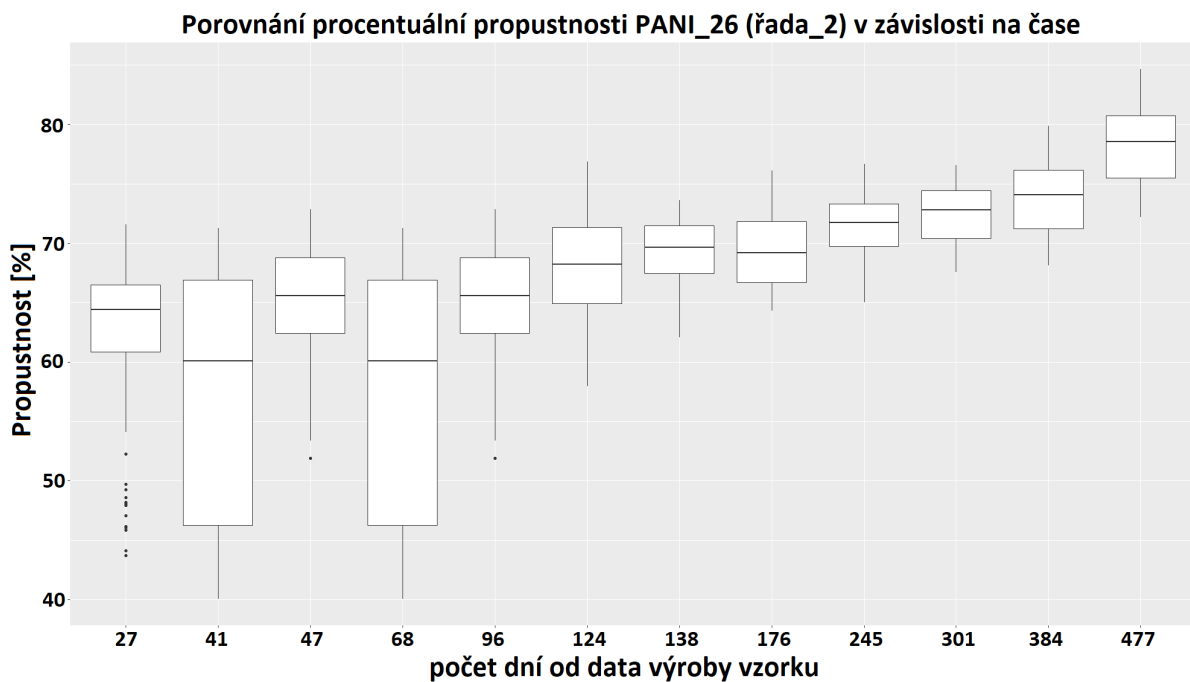


Obrázek 5.88: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_13 řada\_3

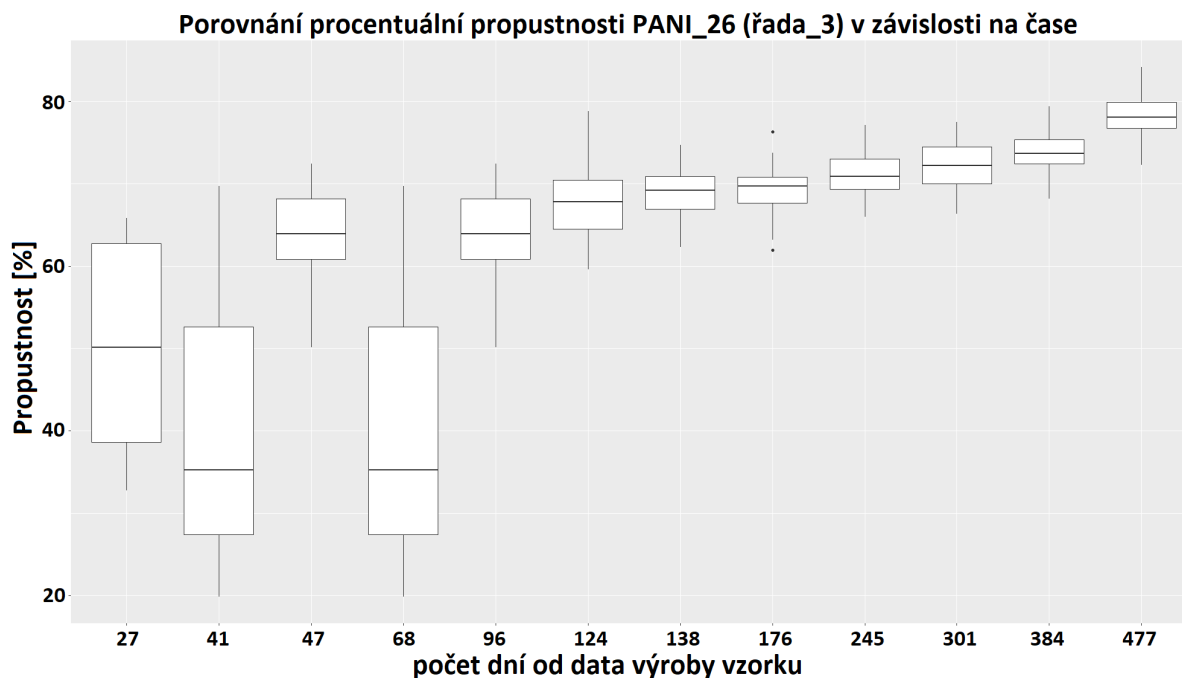




Obrázek 5.89: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_26 řada\_1



Obrázek 5.90: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_26 řada\_2



Obrázek 5.91: Krabicové grafy procentuální propustnosti v závislosti na čase pro PANI\_26 řada\_3

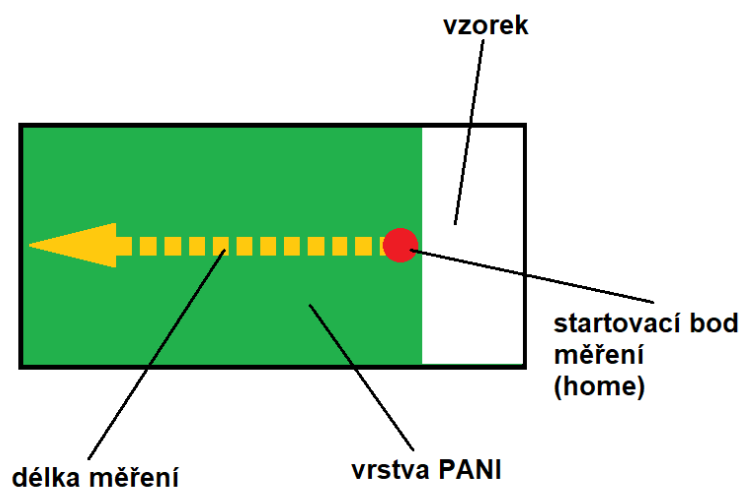
### 5.2.7 Měření odraženého výkonu v závislosti na natočení polarizátoru

Hlavním cílem bylo zkoumání intenzity odraženého výkonu v závislosti na natočení polarizátoru. Měření probíhalo na zhotoveném zautomatizovaném pracovišti za stejných podmínek jako při měření v bakalářské práci. Další informace o tomto zařízení naleznete v bakalářské práci [1] a v diplomové práci Ing. Václava Dopity [44] a Ing. Daniela Paličky [37].

Základní princip spočíval v laserové diodě (pracovní vlnová délka 650 nm), na kterou se přivádělo napětí 4 V. Vytvořený paprsek s celkovým výkonem 3 mW procházel skrz první polarizační filtr, přes který dopadl na vrstvu PANI pod  $45,5^\circ$  a odrazil se do dalšího polarizačního filtru přímo na snímací plochu detektoru výkonu. Polarizátor u laseru se nastavil před zahájením měření na takový úhel, aby maximální výkon laserové diody byl největší. Druhý polarizátor se v průběhu měření otáčel a ovlivňoval dopadající odražené světelné záření od vrstvy PANI v závislosti na jeho natočení. Všechno probíhalo za pokojové teploty.

Před samotným měřením se připravilo všech pět servomotorů v rozhraní programu APT Config. V ovládacím programu LabVIEW se vyplnily potřebné parametry pro spuštění zautomatizovaného měření (sériová čísla servomotorů, krok a celkové posunutí po vzorku, krok otočení polarizátoru, natočení podstav, cesta pro uložení dat a zvolení detektoru výkonu). Po spuštění programu se podstavy natočily a následujícím potvrzením okna se povolil proces zaznamenávání výkonu s úhlem polarizátoru.

Měření probíhalo postupně středem jedné řady po pevně zachyceném laboratorním sklíčku ve svislé vodorovné poloze. Časová náročnost měření jednoho vzorku závisela na nastavení kroku posunutí na vzorku, celkové vzdálenosti posuvu a hodnotě kroku otočení polarizátoru. V každém bodě se detektorem zachytával odražený výkon od PANI vrstvy. Pomocí horizontálního posuvu se o 3 mm posouval laserový paprsek namířený na vzorek. V kterékoliv poloze se postupně o  $5^\circ$  otáčel polarizační filtr do  $360^\circ$ . Při každém otočení polarizátoru se zaznamenala hodnota odraženého výkonu. Následně proběhlo vyhodnocení všech hodnot a pro dané posunutí se zapsala jedna hodnota – největší odražený výkon s úhlem polarizátoru. Postupně se tak provedlo 14 záznamů v celé řadě vrstvy vzorku.

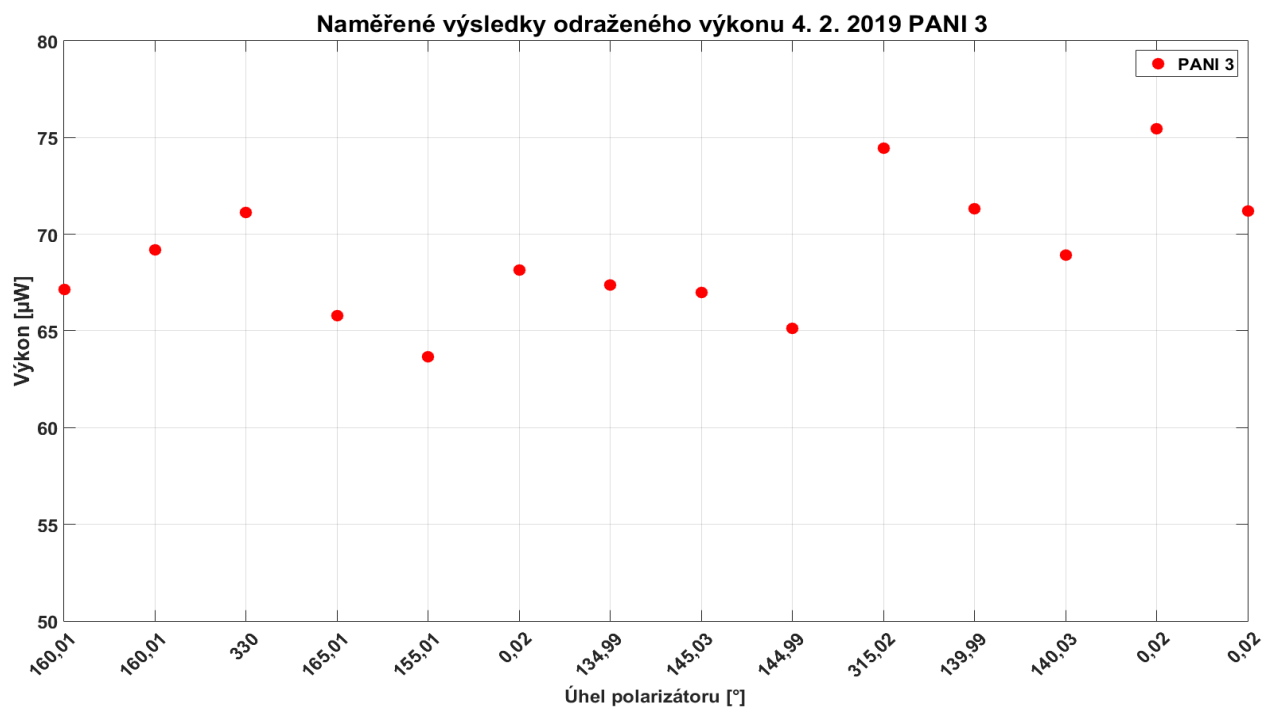


Obrázek 5.92: Pohyb po vzorku při měření odraženého světelného záření [1]

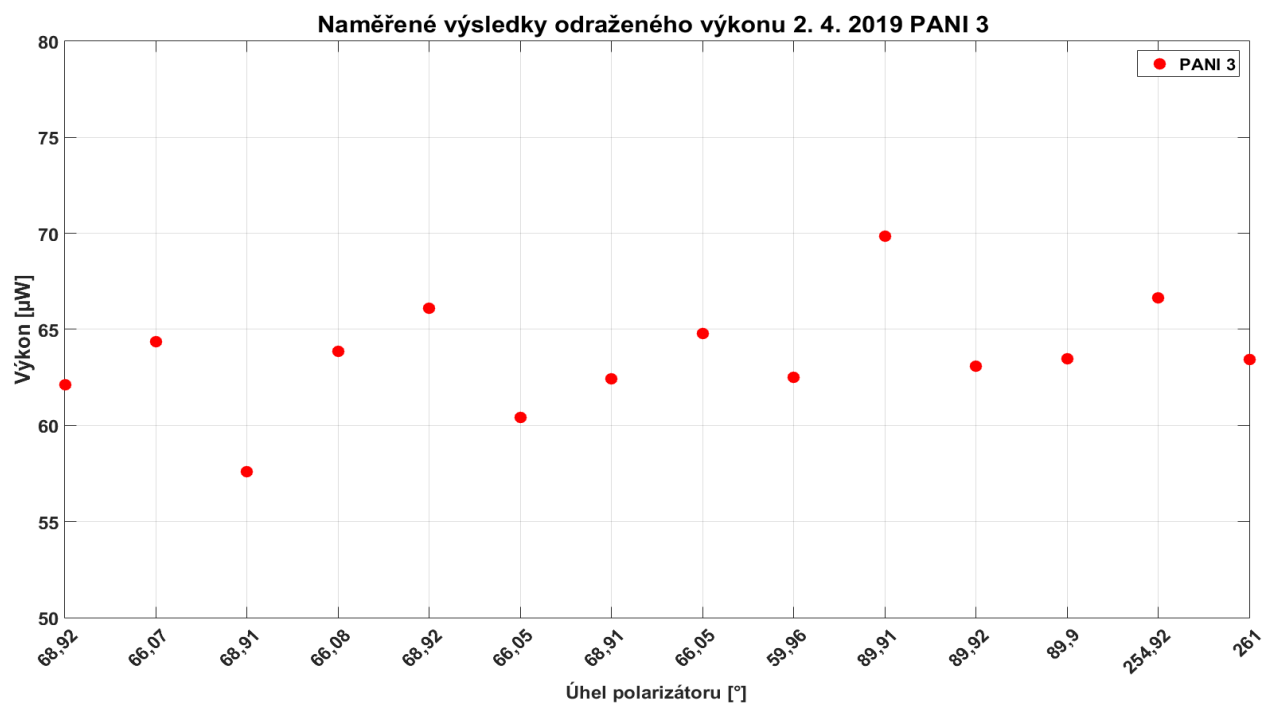
### 5.2.8 Vyhodnocení naměřeného odraženého výkonu

Výzkum jednotlivých vzorků započal 4. 2. 2019. Poslední měření pro bakalářskou práci se provedlo 2. 4. 2019. V návaznosti se pokračovalo v dlouhodobém zkoumání PANI vzorků až do 2. 6. 2020. Celkově se vzorky určené pro pokojovou teplotu testovaly 491 dní. Nastavení laserové diody se zachovalo stejné. Pro každé měření se přivedlo napětí 4 V a proud 0,75 mA. Původní data z bakalářské práce jsou po korekci, protože se odečetlo okolní rušivé světlo, které na snímací plochu detektoru přivádělo  $1,040 \mu\text{W}$ . V dalších měřeních se testovalo za téměř úplné tmy. Z každého měření se získalo 14 hodnot největšího odraženého výkonu společně s příslušným úhlem polarizátoru. Z těchto dat se provedlo grafické zpracování v prostředí programu MATLAB. Jednotlivé body v grafu se neprokládaly regresní křivkou kvůli silné oscilaci naměřených hodnot.

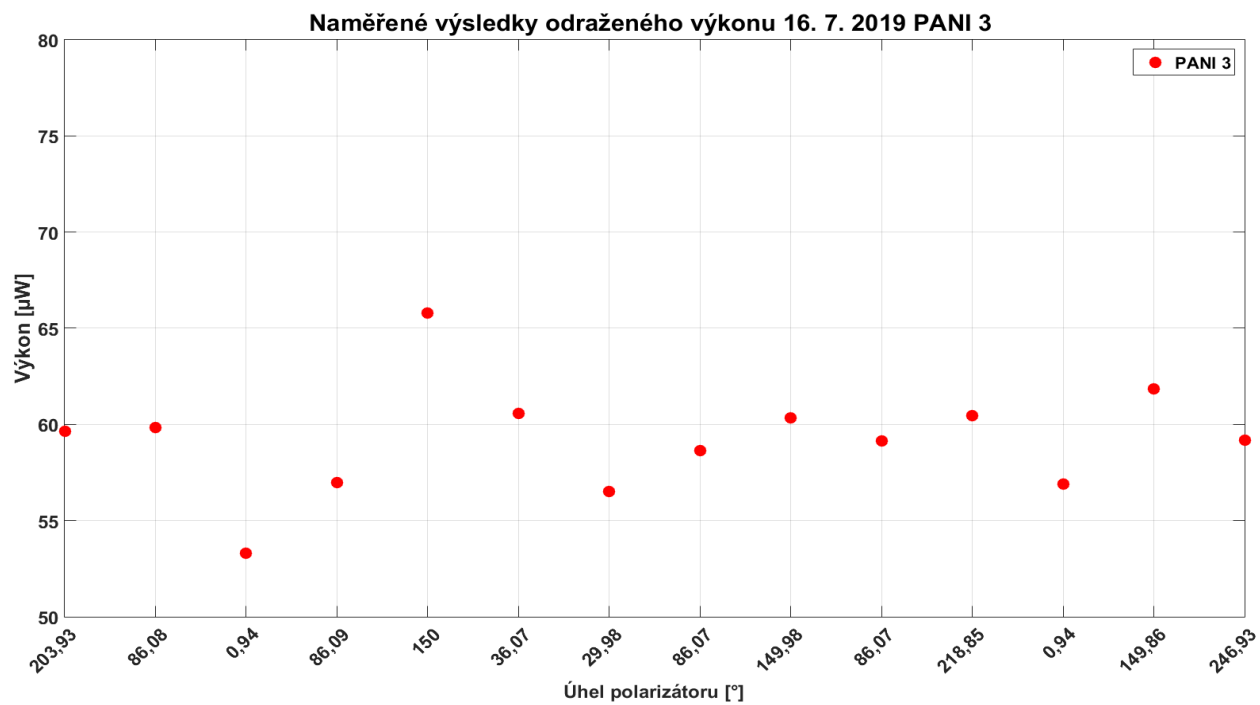
U vzorku PANI\_4 se zaznamenaly v prvním týdnu hodnoty 80  $\mu\text{W}$  a 83  $\mu\text{W}$ . U jiného vzorku se hodnoty nad 80  $\mu\text{W}$  nikdy nedostaly. Pro prezentaci postupných výsledků se vybral vzorek PANI\_3, jelikož vykazoval průměrné hodnoty mezi ostatními ve skupině. Na sérii grafů níže vidíte jednotlivé zobrazení odraženého výkonu od vrstvy ve 14 bodech v jedné prostřední linii, tak aby se proměřila celá vrstva PANI. Trajektorii měření vidíte na obrázku 5.92. Naměřené výsledky jsou vztaženy ke konkrétnímu polarizačnímu úhlu. V prvním měření (4. 2. 2019) se hodnoty odraženého výkonu u PANI\_3 pohybovaly v rozmezí 65 až 75  $\mu\text{W}$  (průměrná hodnota odraženého výkonu PANI\_1–6 je 67,77  $\mu\text{W}$ ) (graf 5.93). V posledním měření bakalářské práce hodnoty poklesly do oblasti 60 až 70  $\mu\text{W}$  (graf 5.94). Jeden odlišující se bod vyznačoval s výkonem 57,588  $\mu\text{W}$  pod polarizačním úhlem 68,9°. Zajímavá je i hodnota 69,854  $\mu\text{W}$  s úhlem 89,91°, která také trochu vyčnívá oproti zbytku. Na dalším grafu vidíte naměřené výsledky z 16. 7. 2019 (graf 5.95). Odražený výkon opět poklesl do rozmezí 56 až 63  $\mu\text{W}$  (průměrný výkon PANI\_1–6 je 57,01  $\mu\text{W}$ ). Opět jsou zde dva body, které se odklánějí. Jeden dosahoval hodnoty 53,303  $\mu\text{W}$  s úhlem polarizátoru 0,94° a druhý 65,808  $\mu\text{W}$  s úhlem 150°. V období 20. 11. 2019 můžete sledovat pokles výkonu na 48 až 54  $\mu\text{W}$  (graf 5.96). Tentokrát zajímavým bodem měření je jedenáctý v pořadí, který odpovídá 62,291  $\mu\text{W}$  a 314,9°. Pro výsledky z 10. 3. 2020 se rozšířila mez naměřených hodnot (graf 5.97). Některé body klesly pod 48  $\mu\text{W}$ , některé naopak přesáhly 54  $\mu\text{W}$  z předchozího vymezeného intervalu. Vidíme zčásti pokles odraženého výkonu, tak i jeho nárůst v druhé části grafu. Průměrná hodnota PANI\_1–6 činí 54,36  $\mu\text{W}$ . Enormní propad nastal při testování 21. 5. 2020 (graf 5.98). Jak můžete pozorovat, výsledky odraženého výkonu se pohybují mezi 27 a 37  $\mu\text{W}$  (průměrný výkon PANI\_1–6 je 32,07  $\mu\text{W}$ ). Během 72 dnů se zaznamenaly vysoké ztráty. Došlo i k 60 % poklesu. Poslední měření proběhlo 2. 6. 2020 (graf 5.99). Zde opět přišlo snížení. Hodnoty se pohybují od 23 do 31  $\mu\text{W}$  (průměrný výkon PANI\_1–6 je 26,55  $\mu\text{W}$ ). Od 21. 5. 2020 (479 dnů od výroby) dochází k degradaci materiálu PANI a jeho neměřitelnosti. Stejně výsledky pozorujeme v měření elektrického odporu či propustnosti.



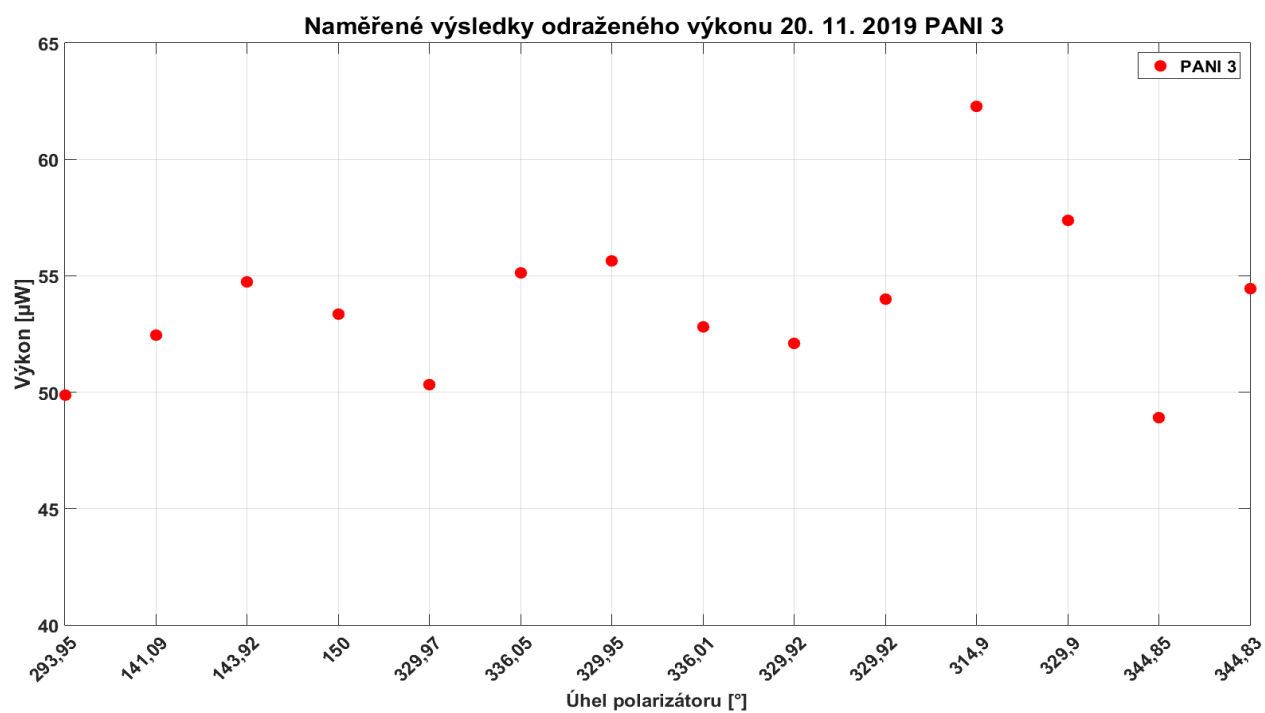
Obrázek 5.93: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 4. 2. 2019



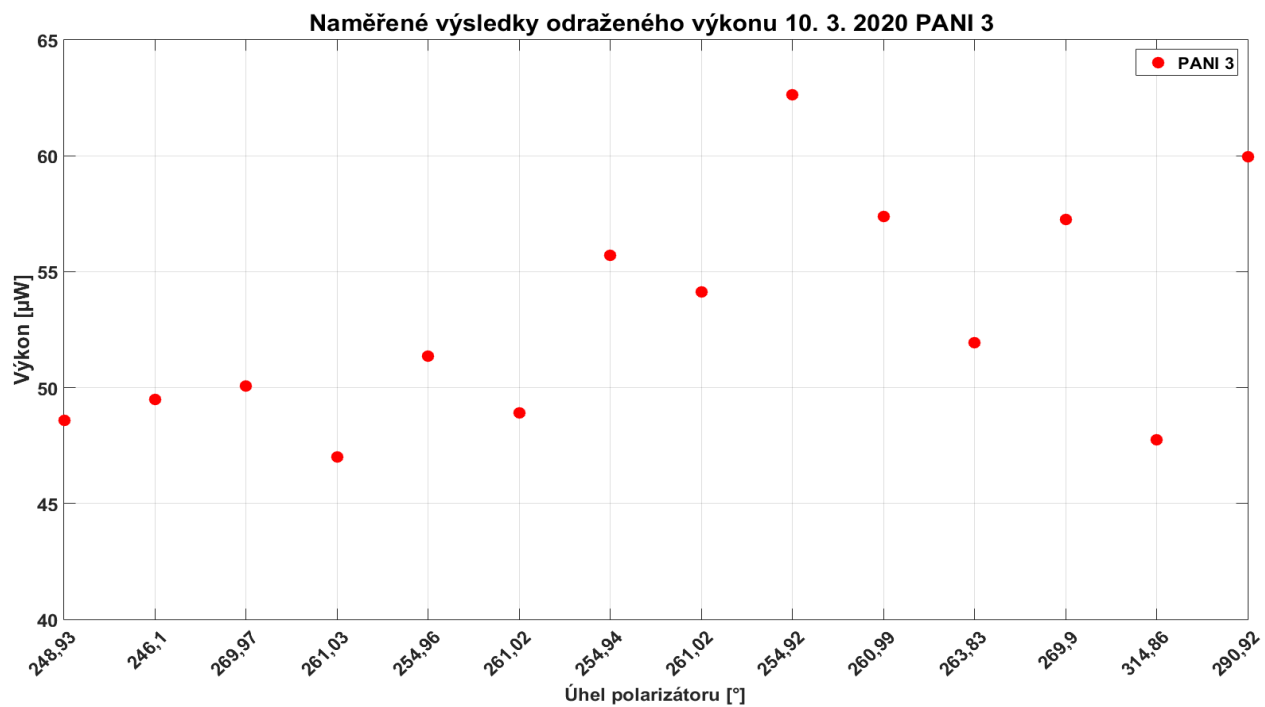
Obrázek 5.94: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 2. 4. 2019



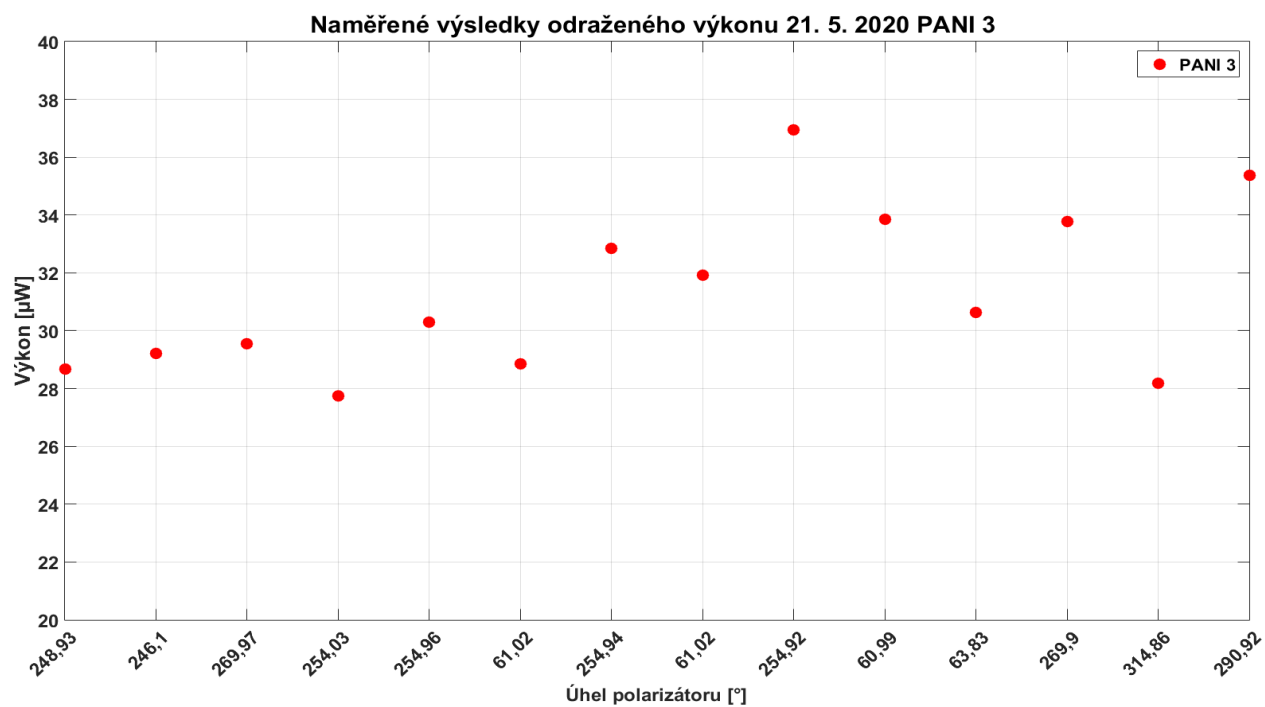
Obrázek 5.95: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 16. 7. 2019



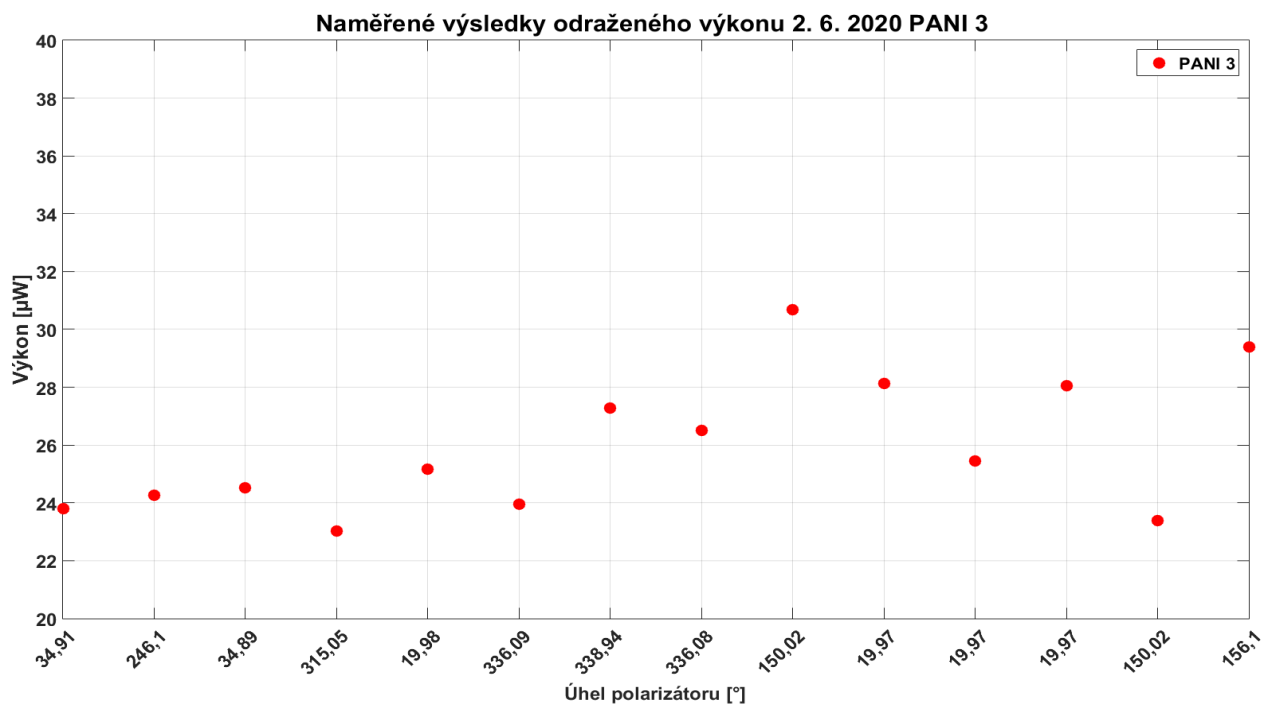
Obrázek 5.96: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 20. 11. 2019



Obrázek 5.97: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 10. 3. 2020



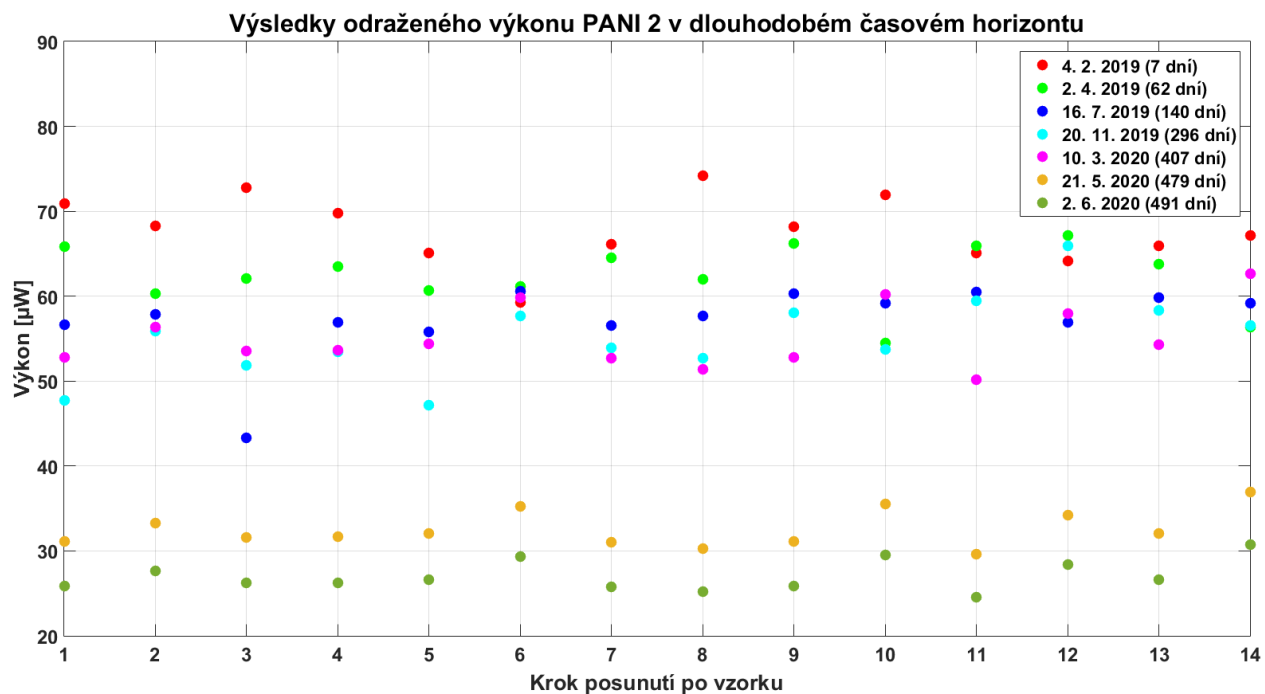
Obrázek 5.98: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 21. 5. 2020



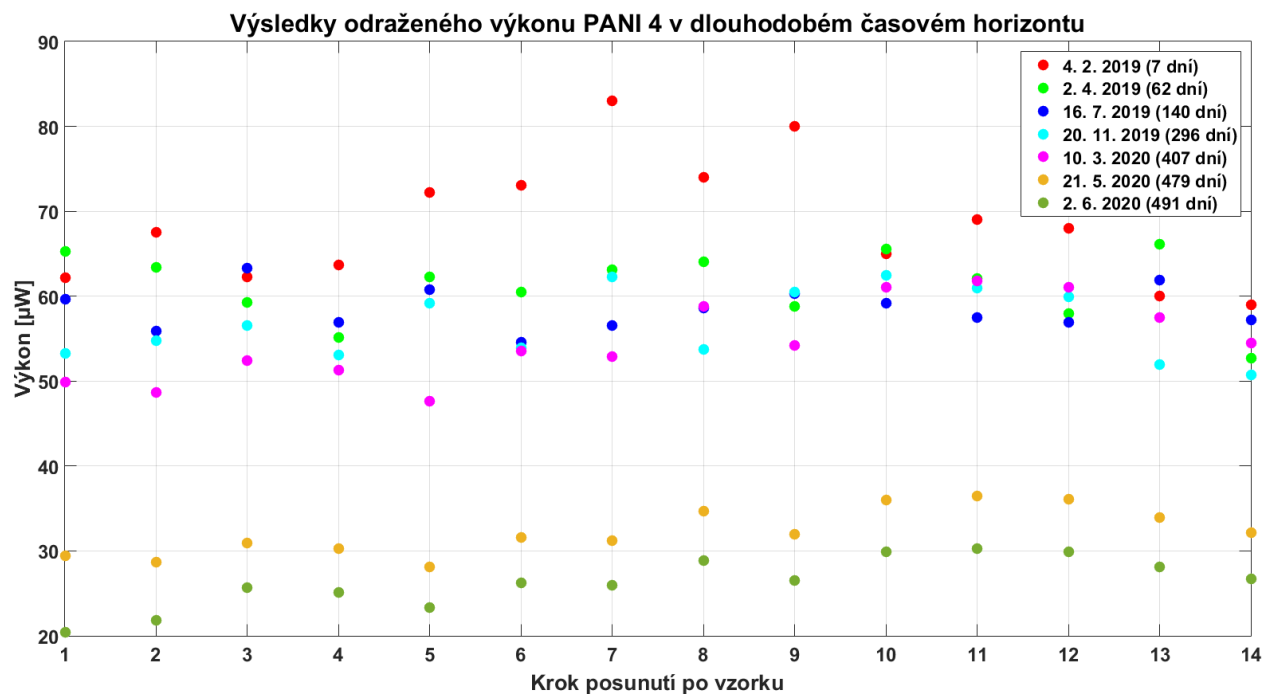
Obrázek 5.99: Odražený výkon pro PANI\_3 v závislosti na úhlu polarizátoru 2. 6. 2020

Pro lepší přehlednost klesajícího výkonu se vytvořilo grafické zpracování, které obsahuje jednotlivá data v určitých časových okamžicích v průběhu celého výzkumu. V legendě grafu se uvedl pod barvou křivky datum, kdy měření probíhalo, a počet dní od vzniku všech vzorků. Zvolily se pro změnu dva vzorky PANI\_2 (graf 5.100) a PANI\_4 (graf 5.101). Můžete vidět, že průběhy v časové závislosti se podobají jako to bylo u vzorku PANI\_3. Odražený výkon postupně klesá a 21. 5. 2020 dochází k obrovskému poklesu.



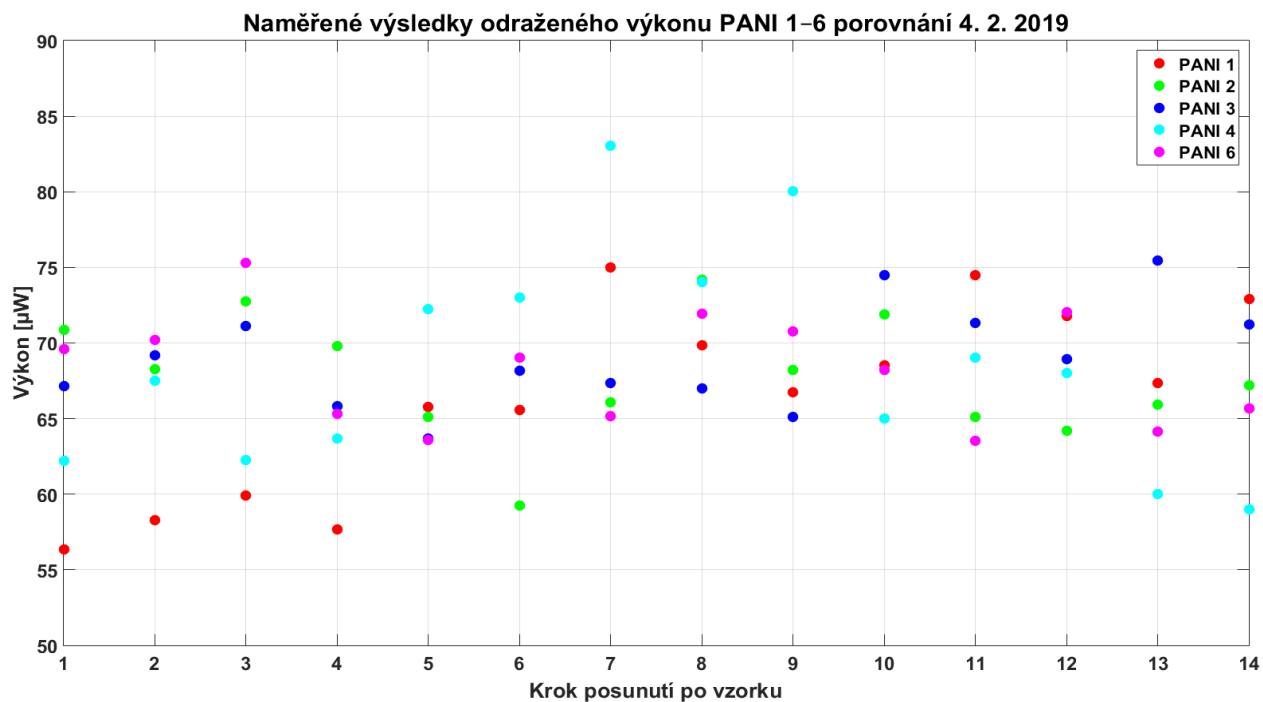


Obrázek 5.100: Porovnání odraženého výkonu v dlouhodobém časovém rozmezí pro PANI\_2

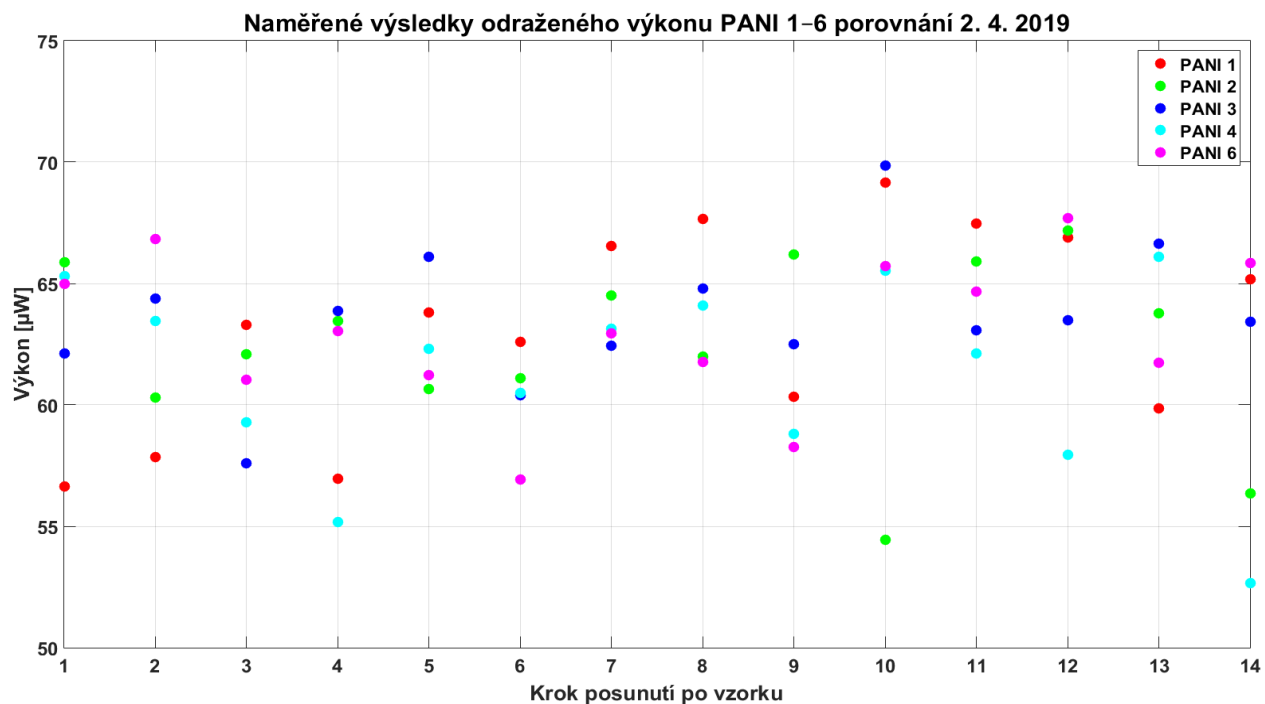


Obrázek 5.101: Porovnání odraženého výkonu v dlouhodobém časovém rozmezí pro PANI\_4

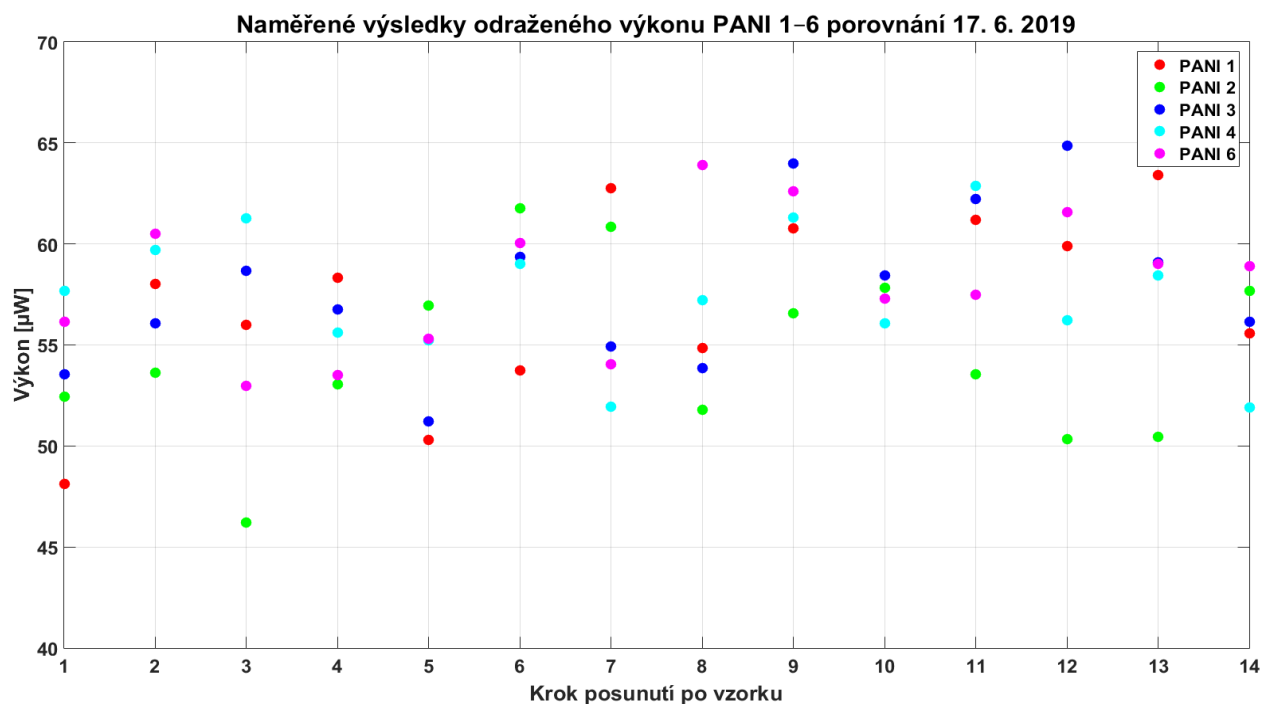
Pro porovnání všech měřených vzorků se sestrojily grafy, které znázorňují PANI\_1–6 (grafy 5.102, 5.103, 5.104, 5.105, 5.106, 5.107, 5.108). Můžete vidět, že jednotlivé vzorky mají podobný průběh až do konce. Při měření odraženého výkonu se vycházelo z předpokladu, že odražený výkon se bude postupně zvyšovat. Měření začínalo zpočátku na tenčí vrstvě PANI a postupně pokračovalo na jeho konec, kde se vrstva naneseného polyanilinu zvětšovala. Z tohoto pohledu se předpokládalo, že bude docházet k postupně lepšímu odrazu. Z naměřených výsledků můžete vidět, že k tomuto dochází. Na vynesení bodech je patrné u většiny měření v pravé části grafu vyvýšení hodnot, které tento výše zmíněný předpoklad částečně potvrzuje. Dalším předpokladem byly postupně degradující vlastnosti polyanilinové vrstvy. Tento předpoklad se potvrdil postupně klesajícím odraženým výkonem v průběhu dlouhodobého výzkumu.



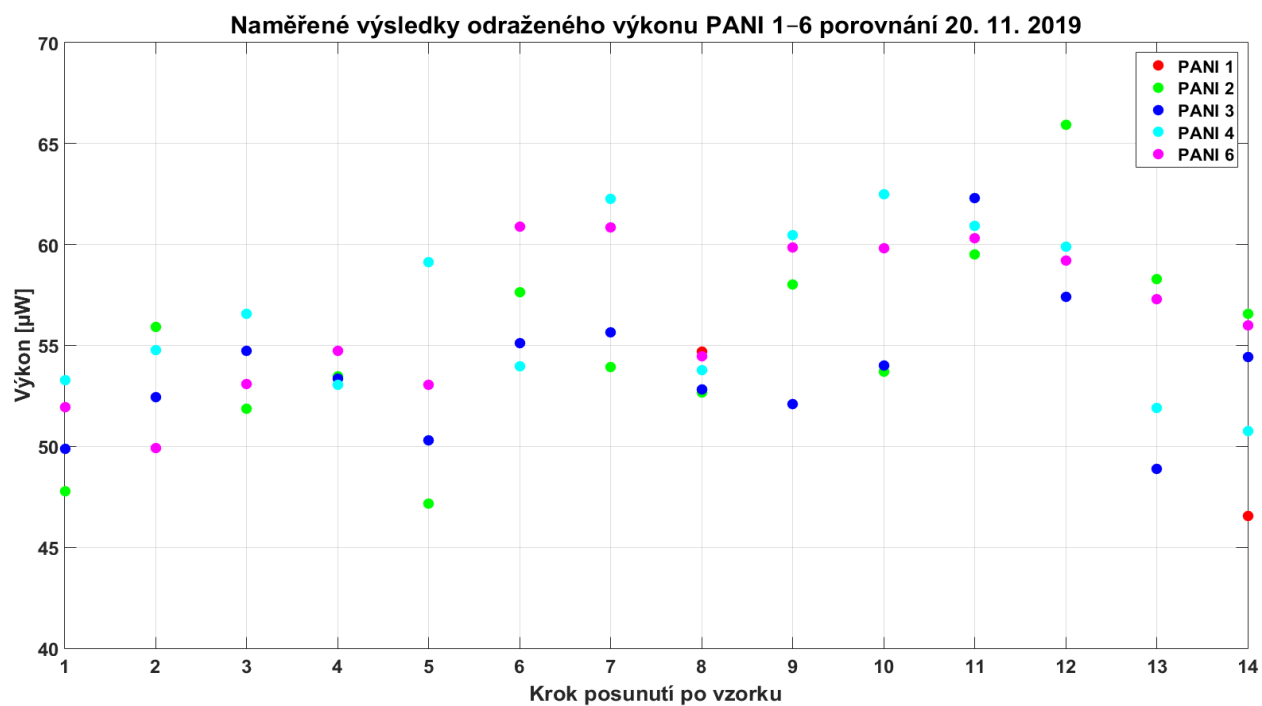
Obrázek 5.102: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 4. 2. 2019



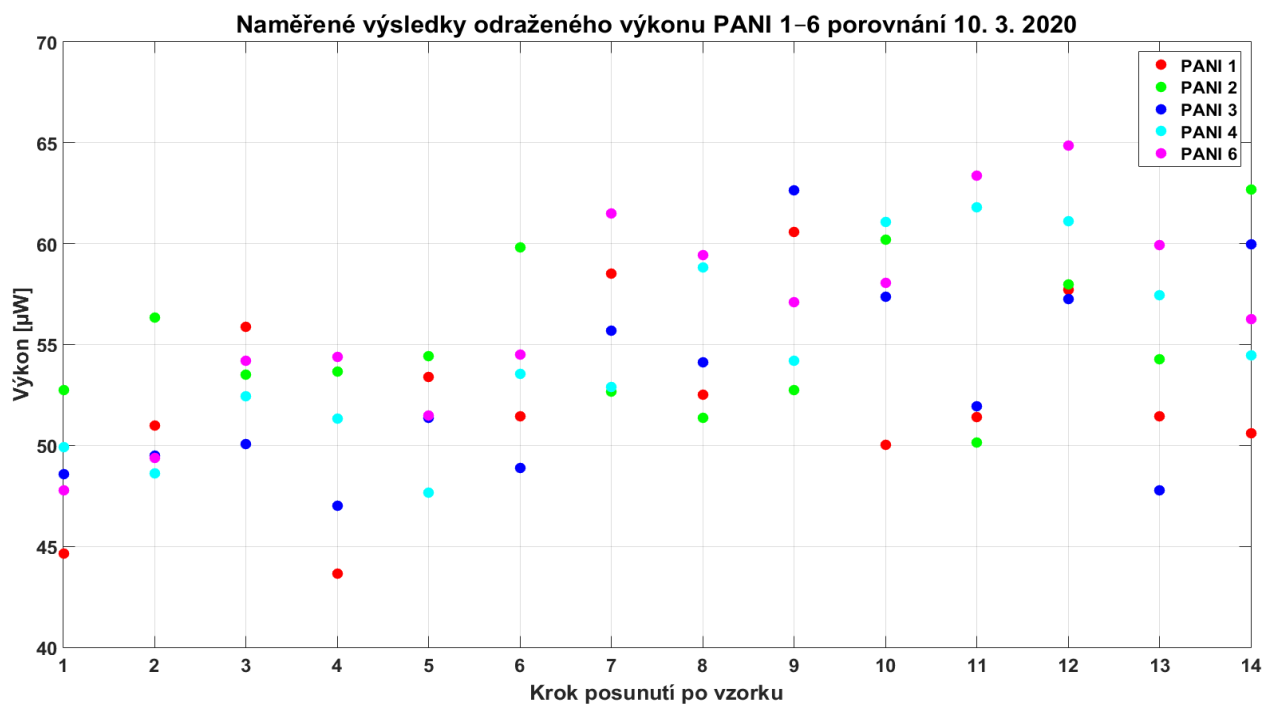
Obrázek 5.103: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 2. 4. 2019



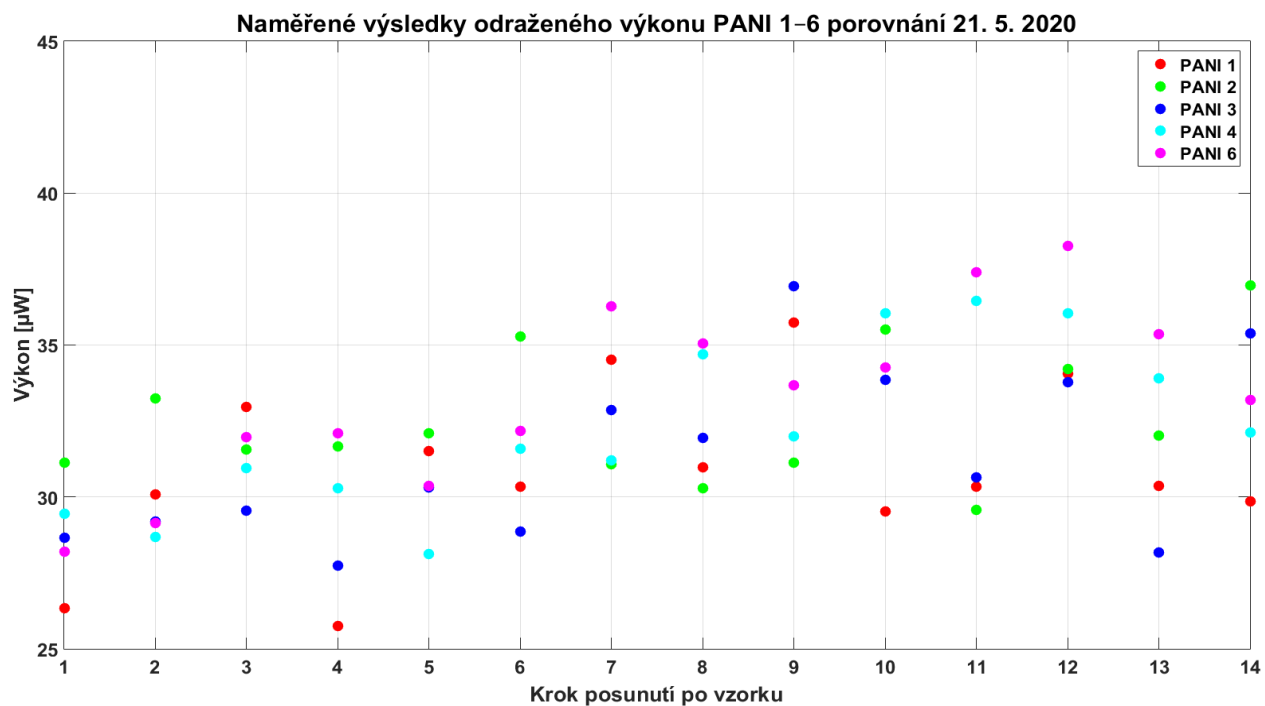
Obrázek 5.104: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 17. 6. 2019



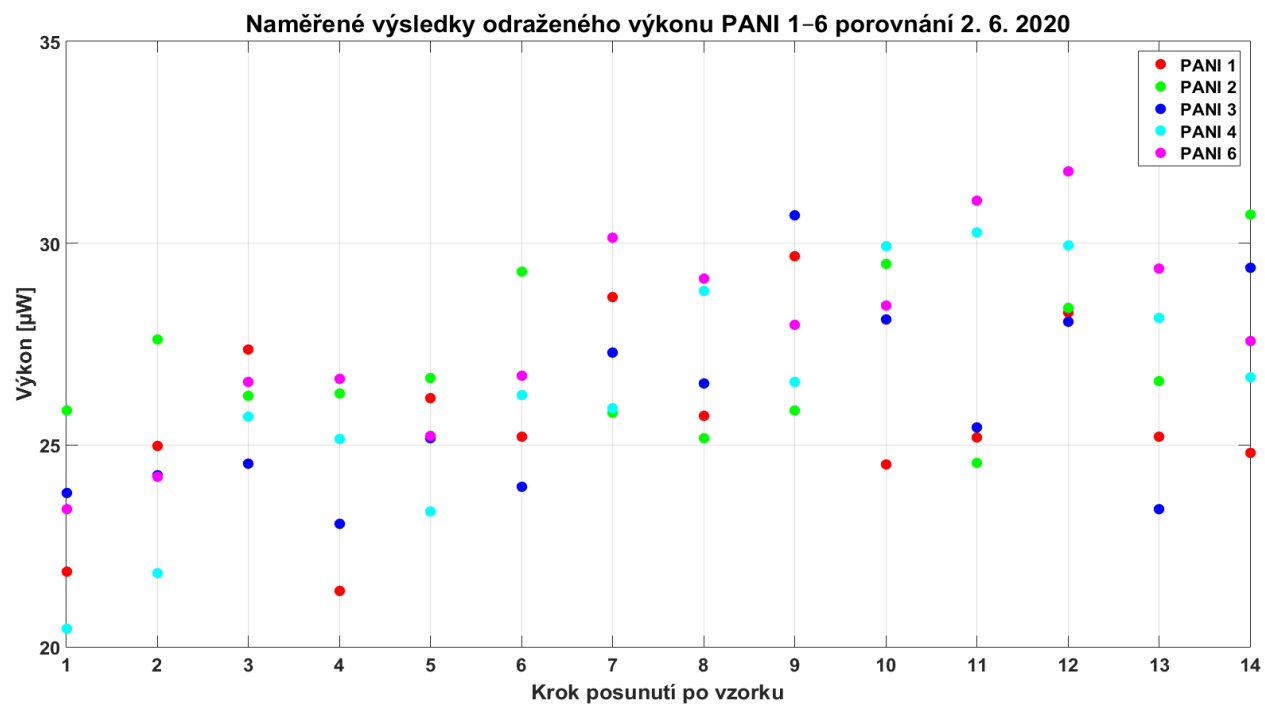
Obrázek 5.105: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 20. 11. 2019



Obrázek 5.106: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 10. 3. 2020



Obrázek 5.107: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 21. 5. 2020

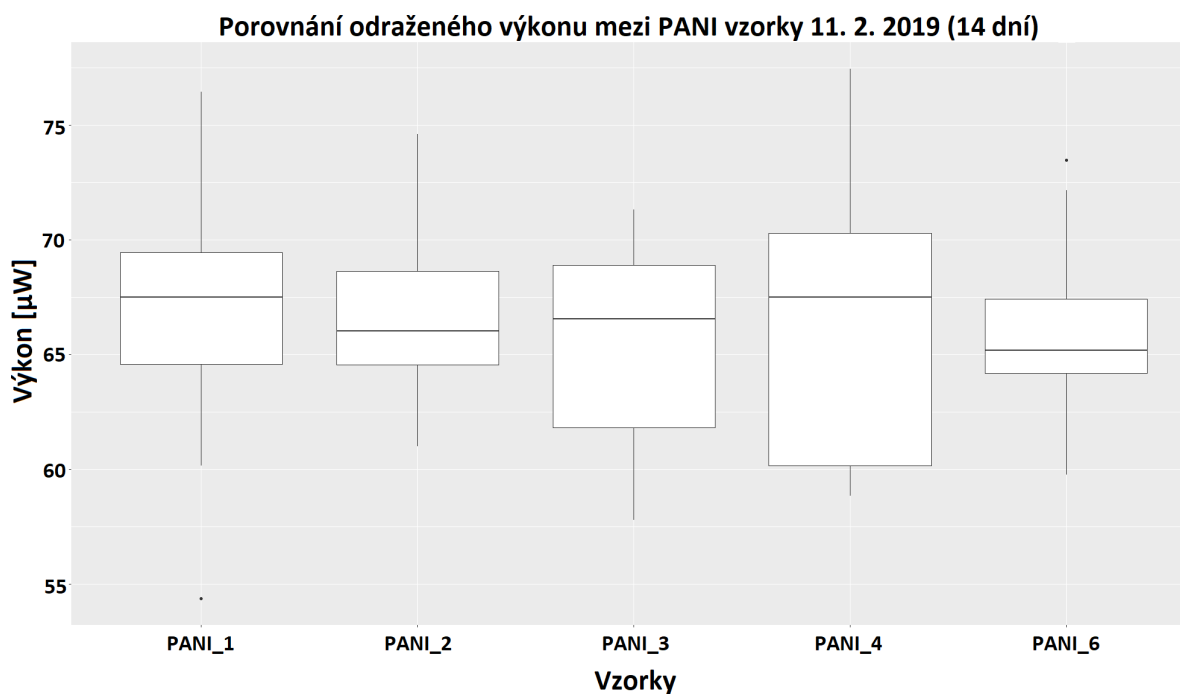


Obrázek 5.108: Porovnání výsledků odraženého výkonu pro PANI\_1–6 v období 2. 6. 2020

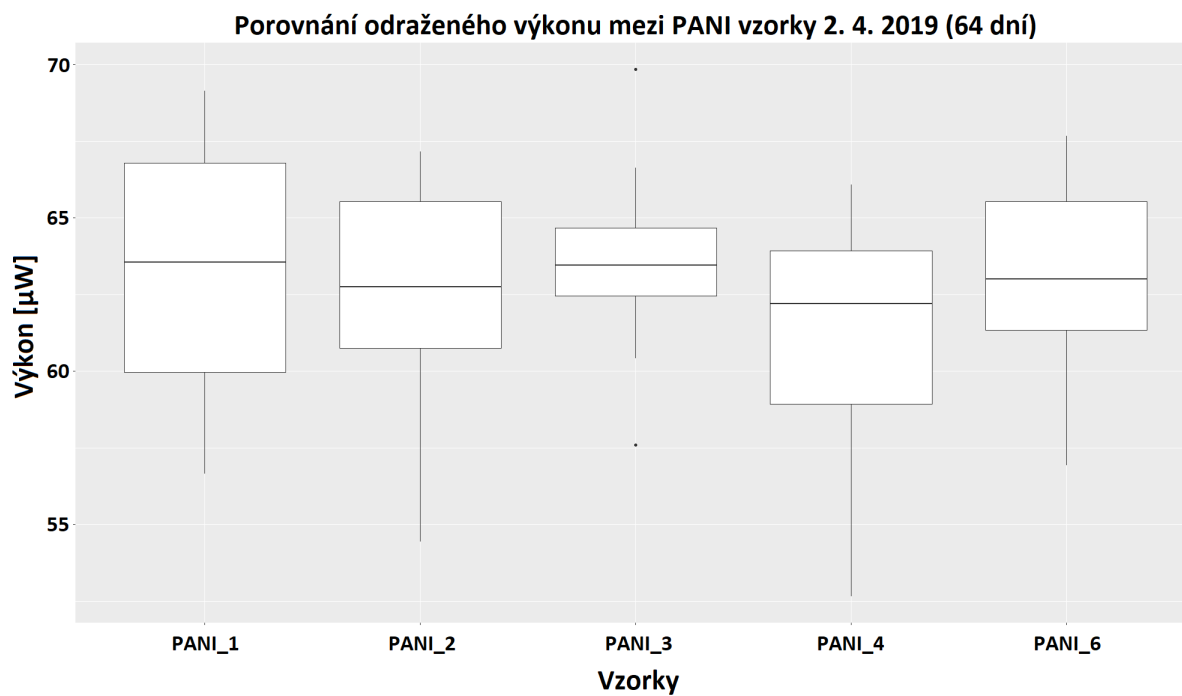
## 5.2.9 Statistické zpracování

### 5.2.9.1 Ověření odraženého výkonu od různých PANI vzorků

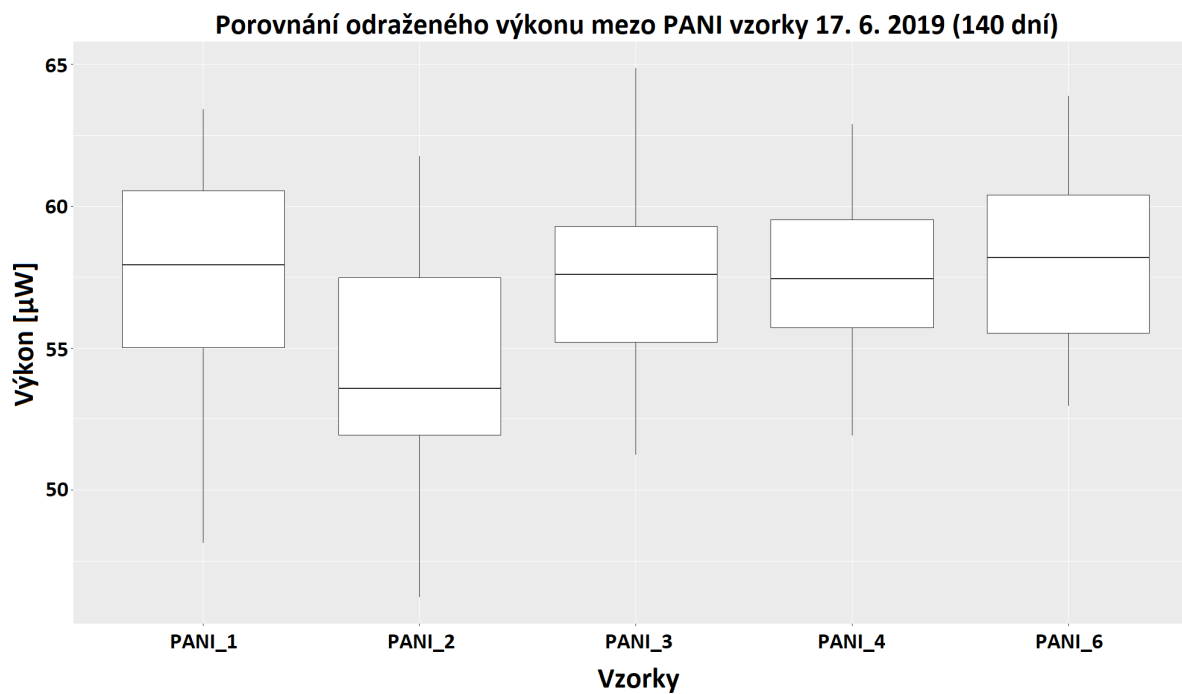
Pro statistické zpracování odraženého výkonu od PANI vrstvy v čase se vybralo 7 měření v různých dnech od data výroby vzorků, konkrétně 11. 2. 2019 (11 dní od data výroby vzorku), 2. 4. 2019 (64 dní), 17. 6. 2019 (140 dní), 20. 11. 2019 (296 dní), 10. 3. 2019 (407 dní), 21. 5. 2020 (479 dní) a 2. 6. 2020 (491 dní). Tato měření obsahují výzkum za pokojové teploty na vzorku PANI\_1, PANI\_2, PANI\_3, PANI\_4 a PANI\_6, pro každý se zaznamenalo 14 hodnot odraženého výkonu. Cílem tohoto průzkumu je stanovit, zda se jednotlivé vzorky chovají stejně v různých časových okamžicích. Nejprve se vykreslila série krabicových grafů 5.109, 5.110, 5.111, 5.112, 5.113, 5.114, 5.115 podle jednotlivých datumů. Můžete na nich vidět porovnání naměřených hodnot odraženého výkonu mezi pěti různými vzorky a obecně klesající odražený výkon v závislosti na čase.



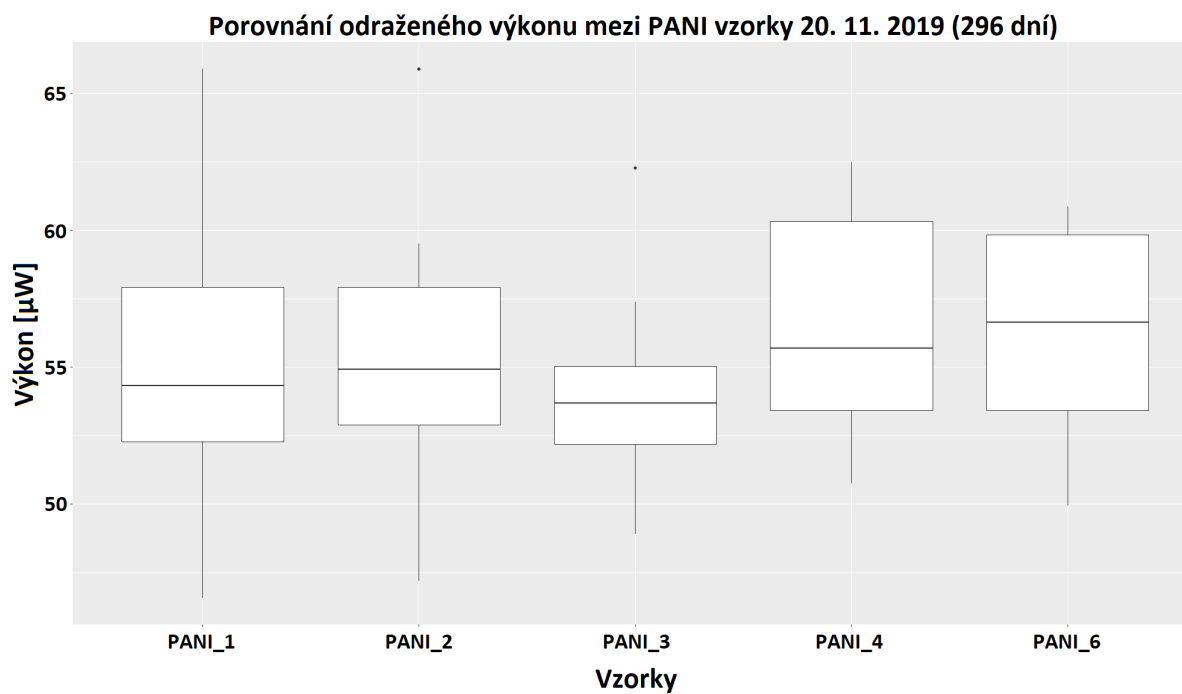
Obrázek 5.109: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 11. 2. 2019



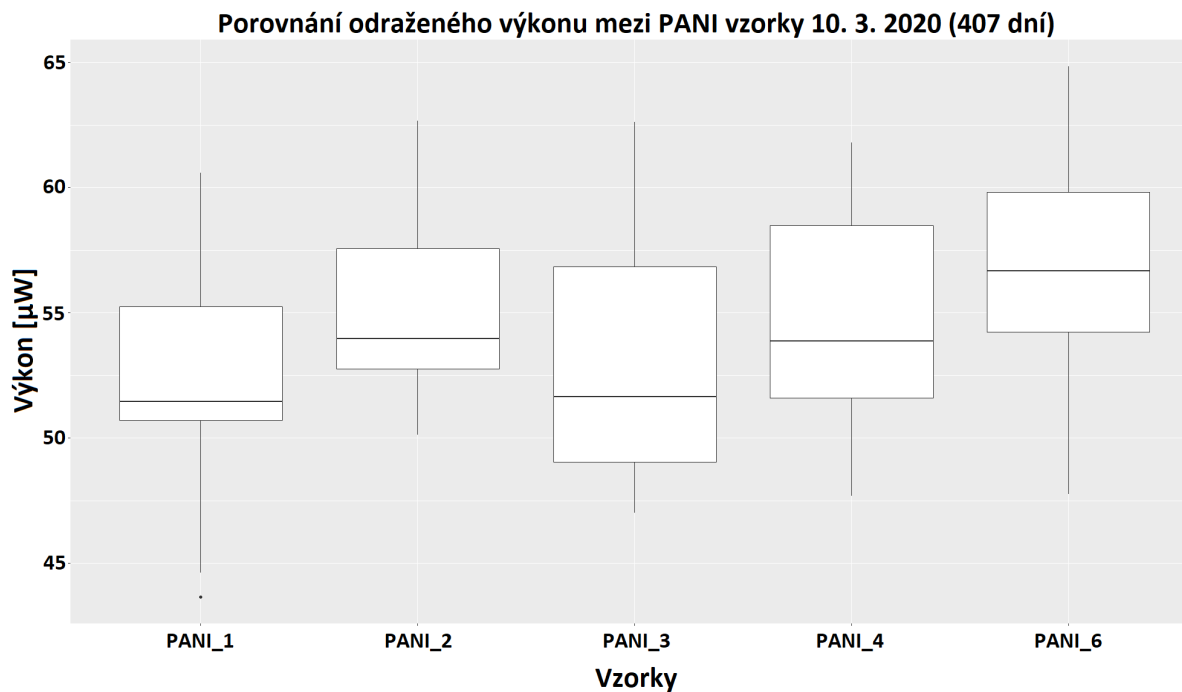
Obrázek 5.110: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 2. 4. 2019



Obrázek 5.111: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 17. 6. 2019

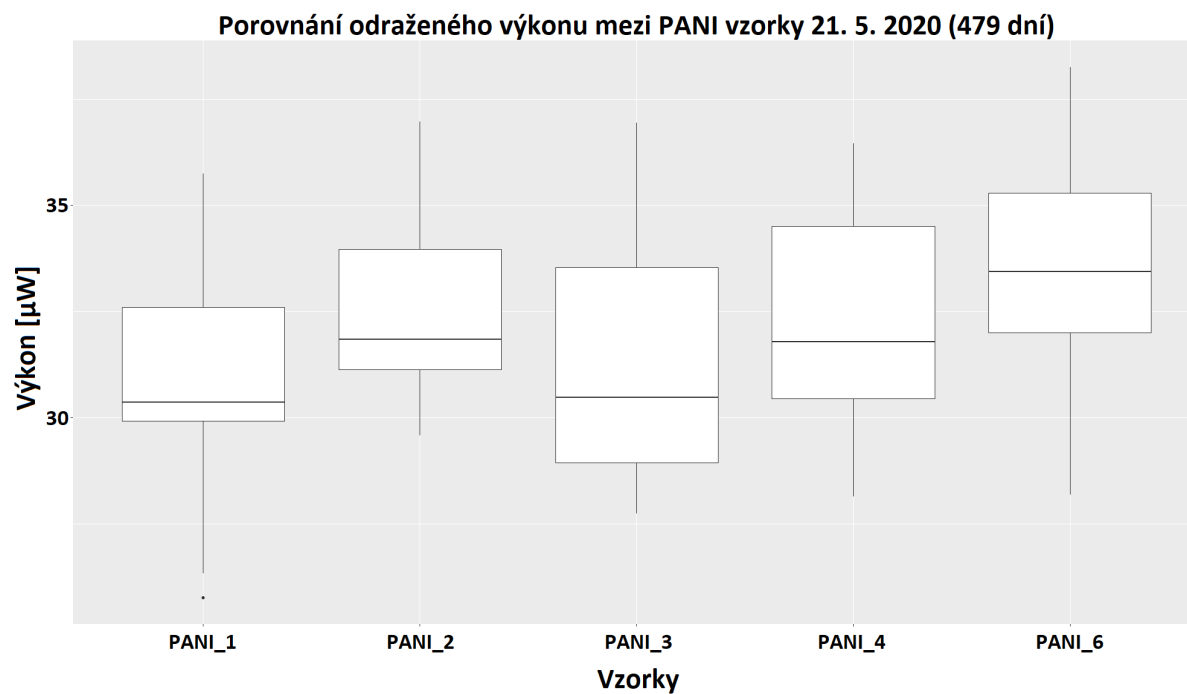


Obrázek 5.112: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 20. 11. 2019

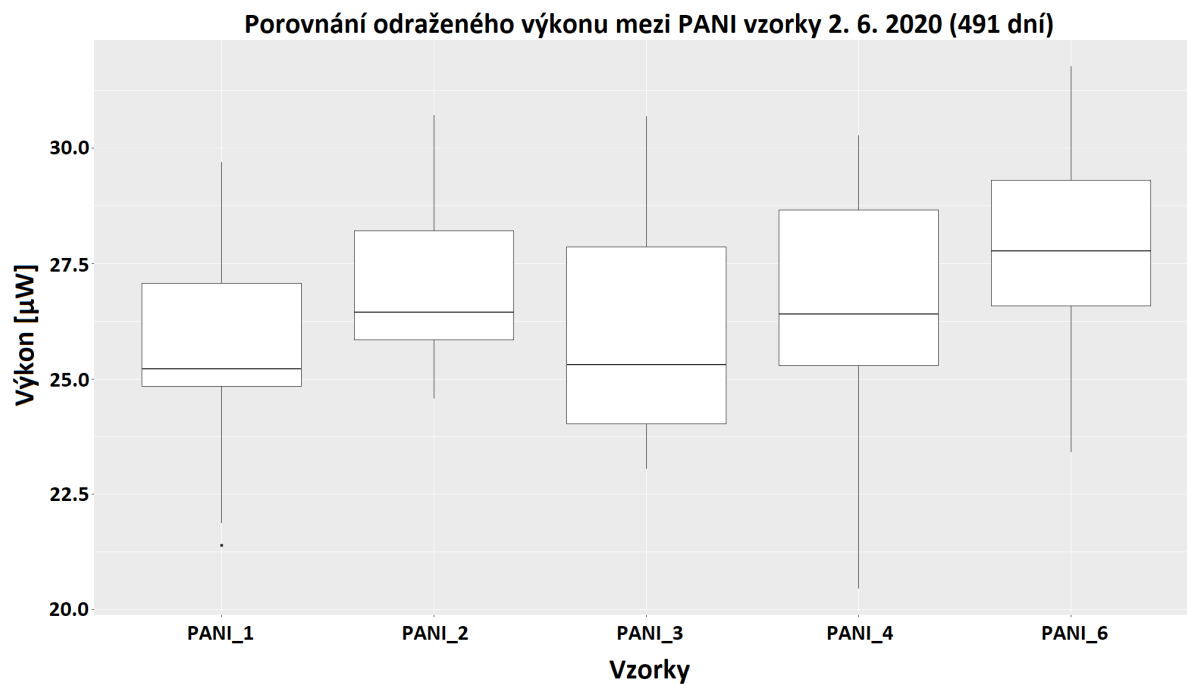


Obrázek 5.113: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 10. 3. 2020





Obrázek 5.114: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 21. 5. 2020



Obrázek 5.115: Porovnání krabicových grafů odraženého výkonu mezi vzorky PANI 2. 6. 2020

V následujícím postupu se ověřila hypotéza o shodě středních hodnot odraženého výkonu pro 5 různých vzorků PANI, případně o shodě mediánů. Pro potvrzení předpokladů ANOVY se provedlo ověření normality pomocí Shapirova-Wilkova testu (tabulka 5.21). Otestovala se nulová hypotéza (data pochází z normálního rozdělení). P-hodnoty po zaokrouhlení na tři desetinná místa jsou větší než 0,05, tedy nulová hypotéza není zamítnuta. Na hladině významnosti 5 % nezamítáme nulovou hypotézu, tedy na základě dat, které máme k dispozici, nezamítáme nulovou hypotézu o normálním rozdělení.

Tabulka 5.21: Přehled p-hodnot po Shapirově-Wilkově testu

Měření	p-hodnota
11. 2. 2019 (11 dní)	0,939
2. 4. 2019 (64 dní)	0,161
17. 6. 2019 (140 dní)	0,801
20. 11. 2019 (296 dní)	0,399
10. 3. 2019 (407 dní)	0,455
21. 5. 2020 (479 dní)	0,455
2. 6. 2020 (491 dní)	0,703

Druhá podmínka ANOVY je splnění předpokladu homoskedasticity. Normalita v předchozím vyhodnocení nebyla zamítnuta, tím se splnily předpoklady pro Bartlettův test (tabulka 5.22). Výsledné p-hodnoty testu jsou větší než 0,05. Na hladině významnosti 5 % nezamítáme nulovou hypotézu, tedy neexistuje statisticky významný rozdíl mezi rozptyly odraženého výkonu různých vzorků ve všech vybraných časových okamžicích.

Tabulka 5.22: Přehled p-hodnot po Bartlettově testu

Měření	p-hodnota
11. 2. 2019 (11 dní)	0,939
2. 4. 2019 (64 dní)	0,161
17. 6. 2019 (140 dní)	0,801
20. 11. 2019 (296 dní)	0,399
10. 3. 2019 (407 dní)	0,455
21. 5. 2020 (479 dní)	0,455
2. 6. 2020 (491 dní)	0,703

Vzhledem ke splnění homoskedasticity (shodě rozptylů) a normalitě je možné provést ANOVU pro všechny vybrané měření (tabulka 5.23). P-hodnoty ANOVY jsou větší než 0,05 ve všech případech. Na hladině významnosti 5 % se nezamítá nulová hypotéza, tedy neexistuje statisticky významný rozdíl mezi středními hodnotami odražených výkonů různých vzorků PANI.

Tabulka 5.23: Přehled p-hodnot po provedení metody ANOVA

Měření	p-hodnota
11. 2. 2019 (11 dní)	0,872
2. 4. 2019 (64 dní)	0,438
17. 6. 2019 (140 dní)	0,122
20. 11. 2019 (296 dní)	0,346
10. 3. 2019 (407 dní)	0,124
21. 5. 2020 (479 dní)	0,124
2. 6. 2020 (491 dní)	0,17

Pro všechny zvolené časové okamžiky neexistuje statisticky významný rozdíl mezi středními hodnotami odražených výkonů různých vzorků PANI. Vybrané vzorky se při porovnání v konkrétním časovém okamžiku chovají podobně a tento průběh si zachovávají po dobu celého výzkumu. Z tohoto závěru je patrné, že příprava polyanilinových vrstev se podařila a jejich dlouhodobý výzkum při stejných podmínkách ukazuje, že jsou stabilní a nechovají se různorodě.

#### 5.2.10 Korelace odporu, vodivosti s odraženým výkonem

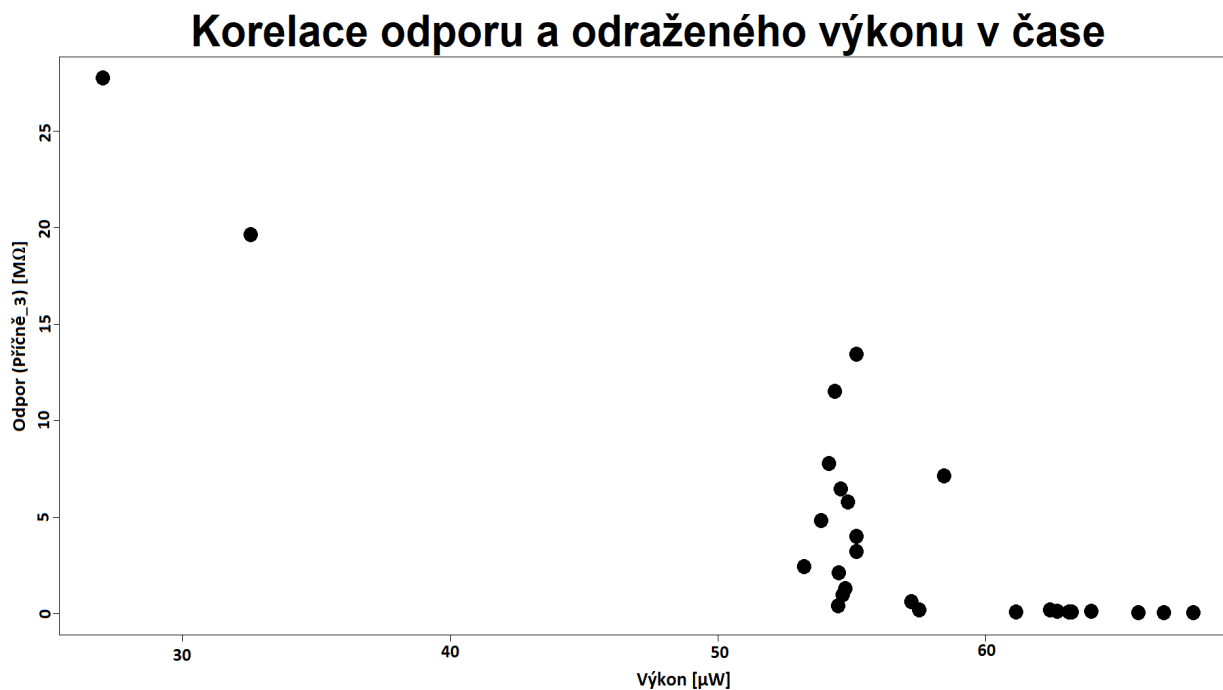
V dlouhodobém výzkumu elektrických a optických vlastností vrstvy PANI se její vlastnosti zhoršovaly. Naměřené hodnoty procentuální propustnosti světla a elektrického odporu se zvyšovaly. Odražený výkon od PANI vrstvy a vodivost materiálu postupně klesaly. Tyto závěry vyplývají z kapitol 5.2.1, 5.2.4, 5.2.7, které se zabývají zpracovanými výsledky.

Optické a elektrické vlastnosti závisí na počtu volných elektronů. Bez volných nosičů náboje přestává materiál vést elektrický proud a zhoršuje se odrazivost od materiálu. Dochází k navyšování elektrického odporu a k poklesu vodivosti. Postupem času dochází k degradaci materiálu a ovlivnění těchto vlastností.

Na grafech 5.118, 5.119 můžete vidět vztah mezi naměřeným elektrickým odporem a průměrným odraženým výkonem od polyanilinové vrstvy vzorku PANI\_2. Vyhodnocení vzájemné korelace se rozdělila na příčně\_2 a příčně\_3. Z naměřených výsledků postupně elektrický odpor narůstal a hodnoty odraženého výkonu klesaly v dlouhodobém časovém horizontu. Jedná se o nepřímou úměru, kterou potvrzuje i korelační koeficient  $R$ , vyjadřující lineární závislost. V případě měření příčně\_2 vychází korelační koeficient -0,859, pro příčně\_3 -0,872. To značí silnou zápornou závislost. Pro PANI\_3 (grafy 5.116, 5.117) vychází koeficient podobně, a to -0,881 pro příčně\_2 a -0,841 pro příčně\_3.



Obrázek 5.116: Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI\_2 (příčně\_2)



Obrázek 5.117: Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI\_2 (příčně\_3)



Obrázek 5.118: Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI\_3 (příčně\_2)

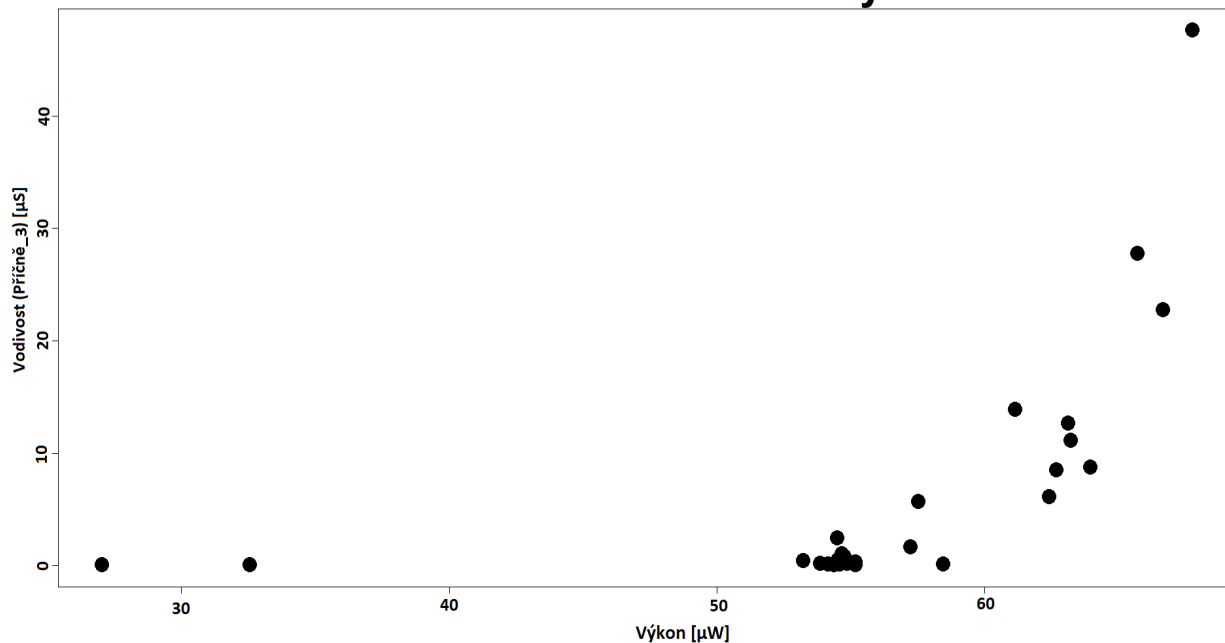


Obrázek 5.119: Korelace odraženého výkonu a naměřeného odporu pro PANI\_3 (příčně\_3)

[illegible]

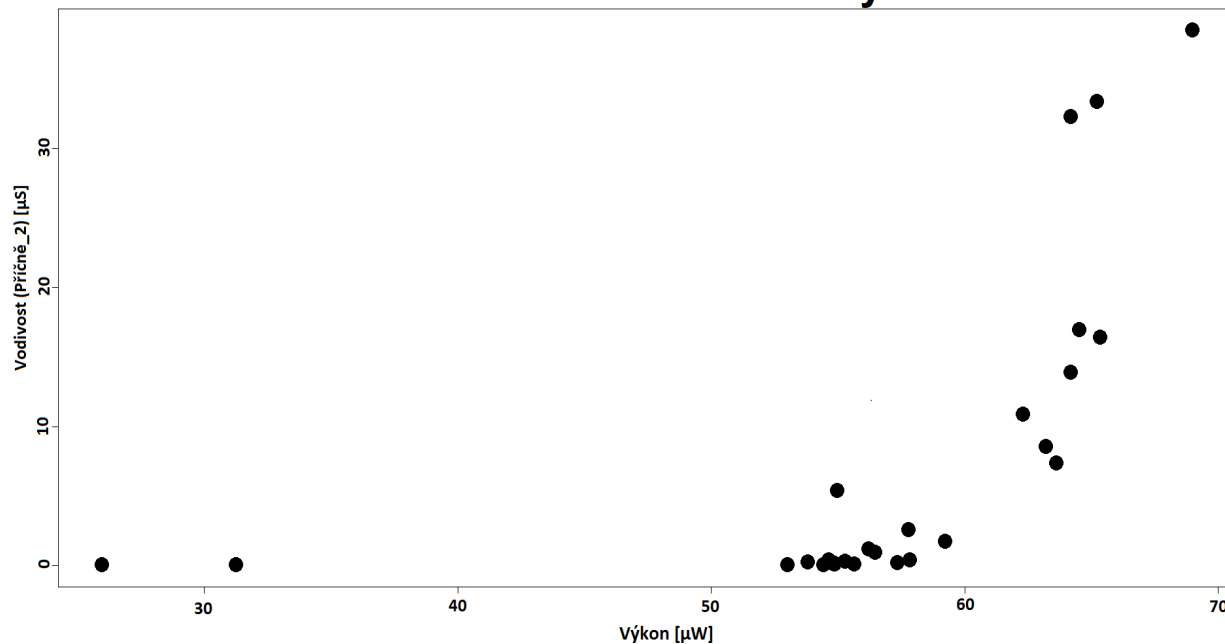
130

## Korelace vodivosti a odraženého výkonu v čase



Obrázek 5.121: Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI\_2 (příčně\_3)

## Korelace vodivosti a odraženého výkonu v čase



Obrázek 5.122: Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI\_3 (příčně\_2)



Obrázek 5.123: Korelace odraženého výkonu a vodivosti pro PANI\_3 (příčně\_3)

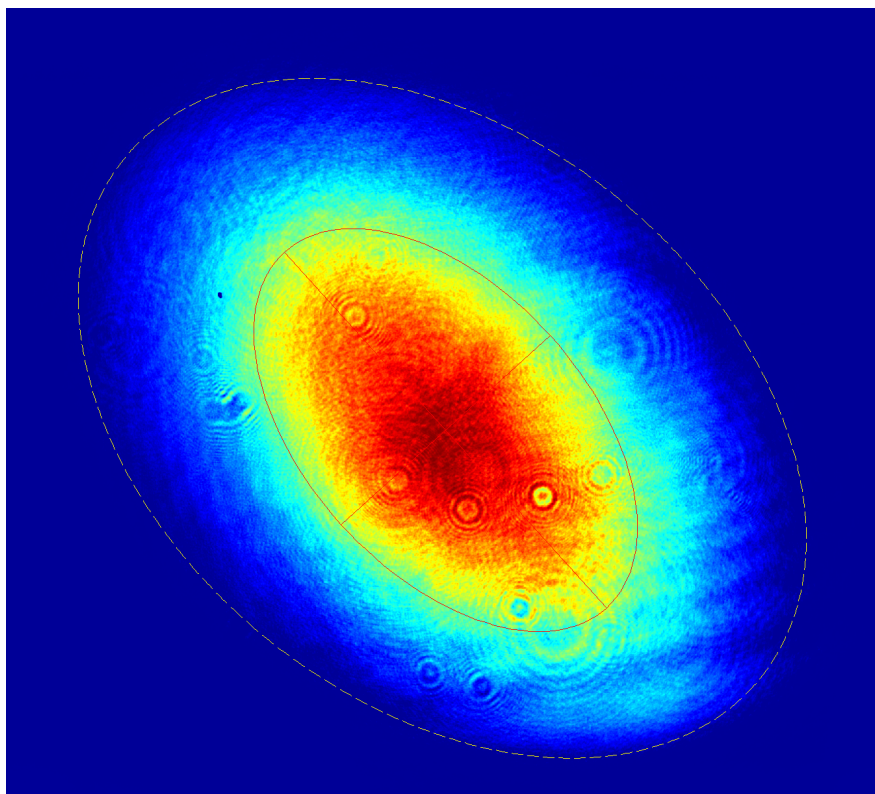
### 5.3 Měření prahového poškození PANI vzorků v centru HiLASE

Společně s vedoucím Ing. Janem Vandou, Ph.D. ve vědeckém výzkumném centru zaměřeném na laserovou techniku HiLASE se zkoumalo prahové poškození vzorků PANI a PANI/MMT. Všechno měření probíhalo v čistém bezprašném prostředí. Na testovacím vzorku PANI\_10 se odzkoušela celá sestava a připravila se pro následné zkoumání. Na přiložené fotce 5.124 můžete vidět fialovou skvrnu s prasklinkou laboratorního sklíčka po ladění výkonu laserového paprsku.

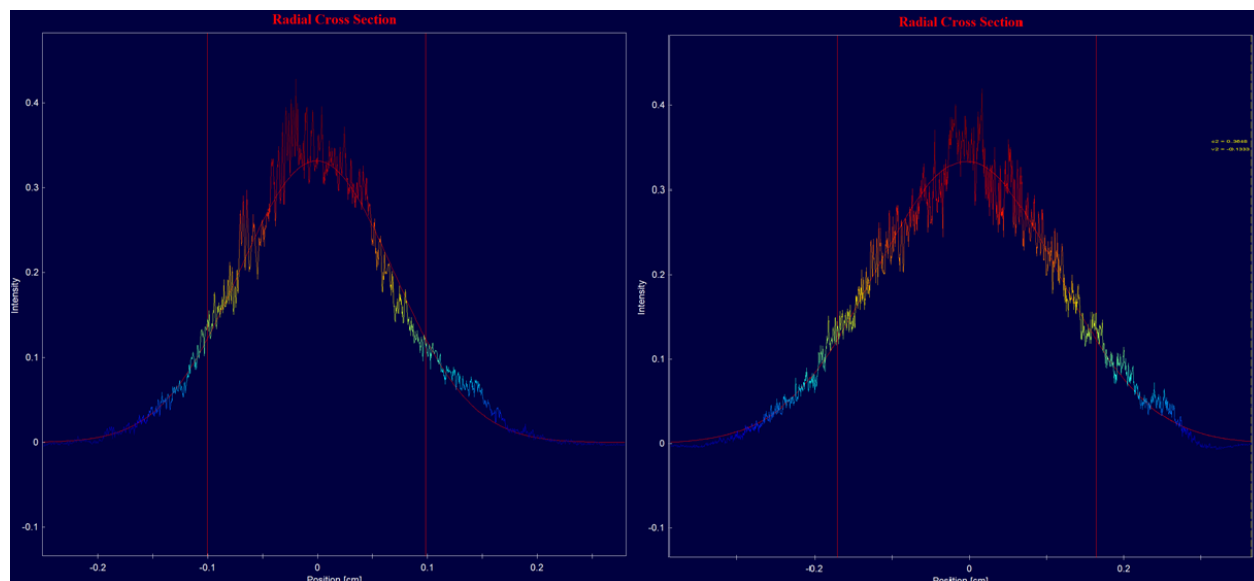
Celá optická trasa je zobrazena na obrázku 5.125. Z již zabudovaného otvoru vycházel laserový paprsek s předem nastavenými parametry. Jedná se o kulatý Gaussův parsek s průměrem 3 mm, vlnovou délkou 1030 nm, frekvencí 1 kHz a opakovací periodou 1,4 ns. Jeho profil, radiální průřez v krátké a dlouhé ose můžete vidět na obrázku 5.126 a 5.127. Spadá do bezpečnostní kategorie třídy IV, která je pohledem do svazku i ozářením pokožky nebezpečná. Pozorování rozptýlených odrazů může být také nebezpečné. Představují často nebezpečí vzniku požáru.



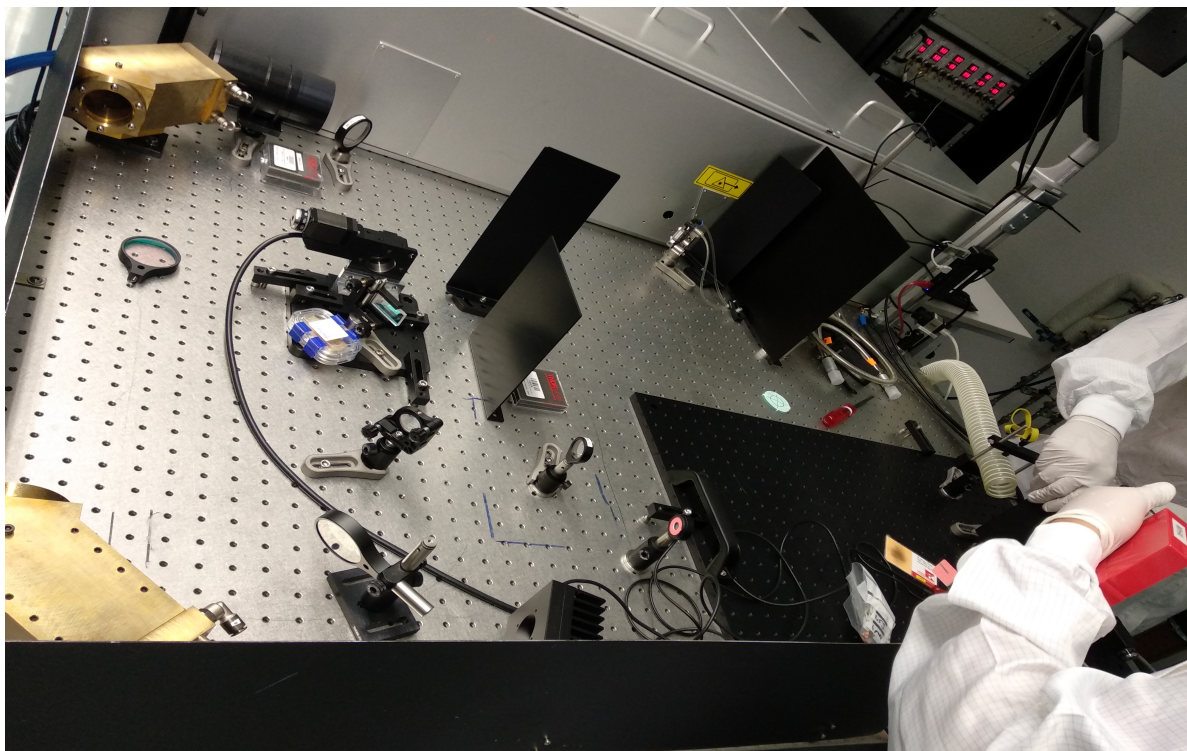




Obrázek 5.126: Profil laserového paprsku



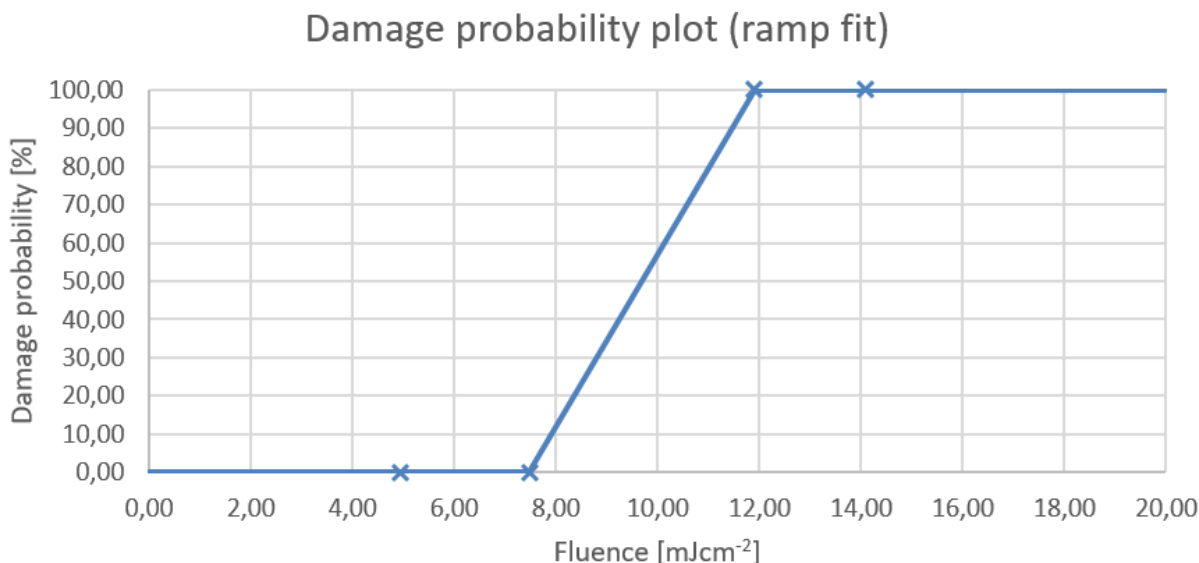
Obrázek 5.127: Radiální průřez použitého laserového svazku v krátké a dlouhé ose



Obrázek 5.128: Reálná ukázka pracoviště pro výzkum prahového poškození v centru HiLASE

Tento laserový paprsek se přivedl na atenuátor, který se skládal z HWP (Half Wave Plate – půlvlnná destička) v rotačním posuvu a za ní polarizátor. Po polarizátoru paprsek pokračoval dále. V tomto úseku se připravil FM (Flip Mirror), který buď propustil paprsek nebo ho odrážel do pohlcovače paprsku (BD – Beam Dump), pokud se pracovalo na pracovišti. Propuštěný paprsek se dále odrážel přes dielektrické zrcadlo (HR) do děliče paprsku (BS – Beam Splitter). Část paprsku (50 % z celkového výkonu) putovala přes filtr (ND – Neutral Density Filter) do dalšího děliče. Z něho půlka šla do fotodetektoru (PD – Photodetector), přes který se měřil aktuální výkon laseru. Druhá půlka procházela přes filtr do kamery (BP – Beam Profiler), která zobrazovala stav paprsku. Druhá půlka výkonu z prvního děliče putovala do bikonvexní čočky (BCX) s fokusem 1000. Její ohnisko přesně odpovídalo na připravený vzorek, který byl upevněný v držáku. Reálná sestava je zobrazena na fotce 5.128 z laboratoře.

Při postupným navyšování výkonu se posunul vzorek a využilo se tak jiné místo na vrstvě vzorku pro porovnání změn na vrstvě PANI. Na vytvořeném grafu 5.129 můžete vidět závislost fluence na prahovém poškození vrstvy PANI. Pro přesné hodnoty je přiložena tabulka 5.24. Fluence se může definovat jako optická energie, která působí na jednotku plochy.



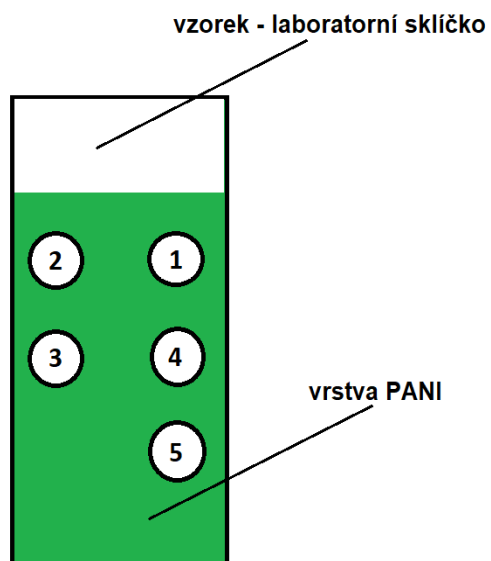
Obrázek 5.129: Závislost procentuálního prahového poškození na fluenci dopadajícího laserového svazku na vzorek PANI\_8

Tabulka 5.24: Přehled prahového poškození v závislosti na fluenci

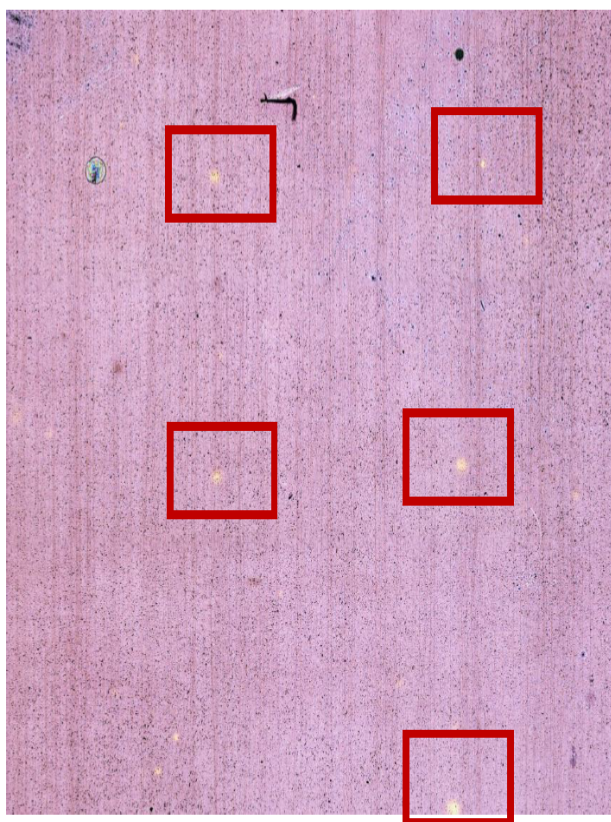
Test	Fluence [mJcm <sup>-2</sup> ]	Prahové poškození [%]
1	4,940198	0
2	7,4883	100
3	11,908476	100
4	14,092564	100
5	24,232969	100

Při použití laserového skenovacího mikroskopu, konkrétně Olympus LEXT 5000 (snímající na vlnové délce 405 nm) se zkoumaly jednotlivé oblasti prahového poškození vzorku PANI\_8. Provedlo se přiblížení 5x a 20x na vzorek. Z přiloženého přiblížení 5x (obrázek 5.131) lze pozorovat, že se zvyšující se intenzitou dopadajícího laserového paprsku se zvětšuje i míra poškození vzorku. Čím větší byl použitý výkon, tím větší byl průměr kruhového bílého bodu vypáleného laserem. Na obrázku 5.130 ukázkového vzorku jsou zobrazeny postupné kroky se zvyšováním výkonu laserového paprsku podle tabulky 5.24. Na obrázku 5.132 s 20x přiblížením nás zajímají fialovější oblasti. Ze snímku je patné, že nedošlo k ablaci. Při nastavených výkonech se neodpařil materiál PANI. Zahřátím materiálu se změnila jeho fáze, ale materiál se neodprášil a nevznikl tak kráter. Jeden z hlavních problémů byla nehomogenita nanesené vrstvy PANI a její různorodá tloušťka. V posledním přiloženém obrázku 5.133 je vykreslen 3D profil vzorku PANI\_8. V pravé části můžete vidět menší prohlubně, způsobené laserem.

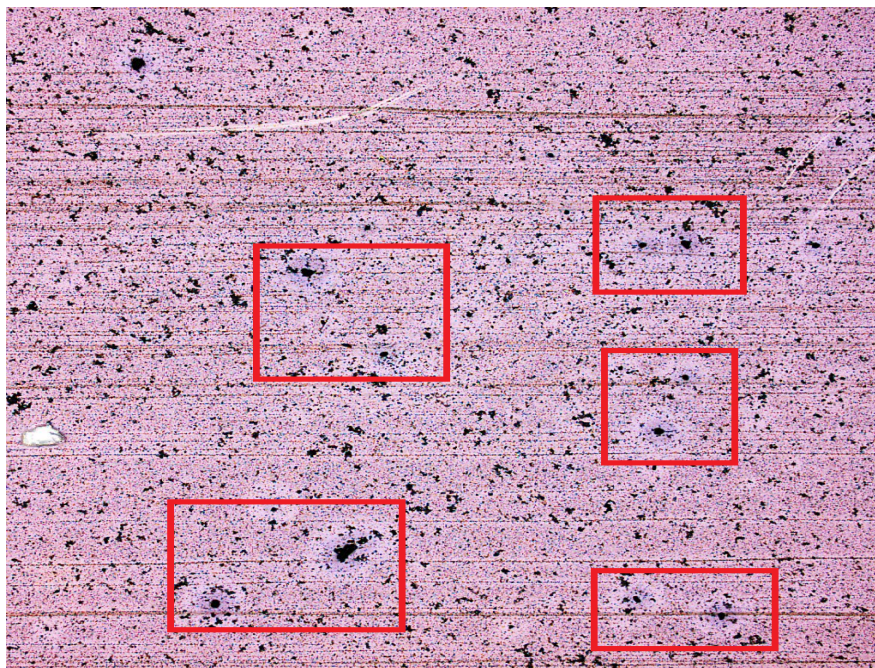




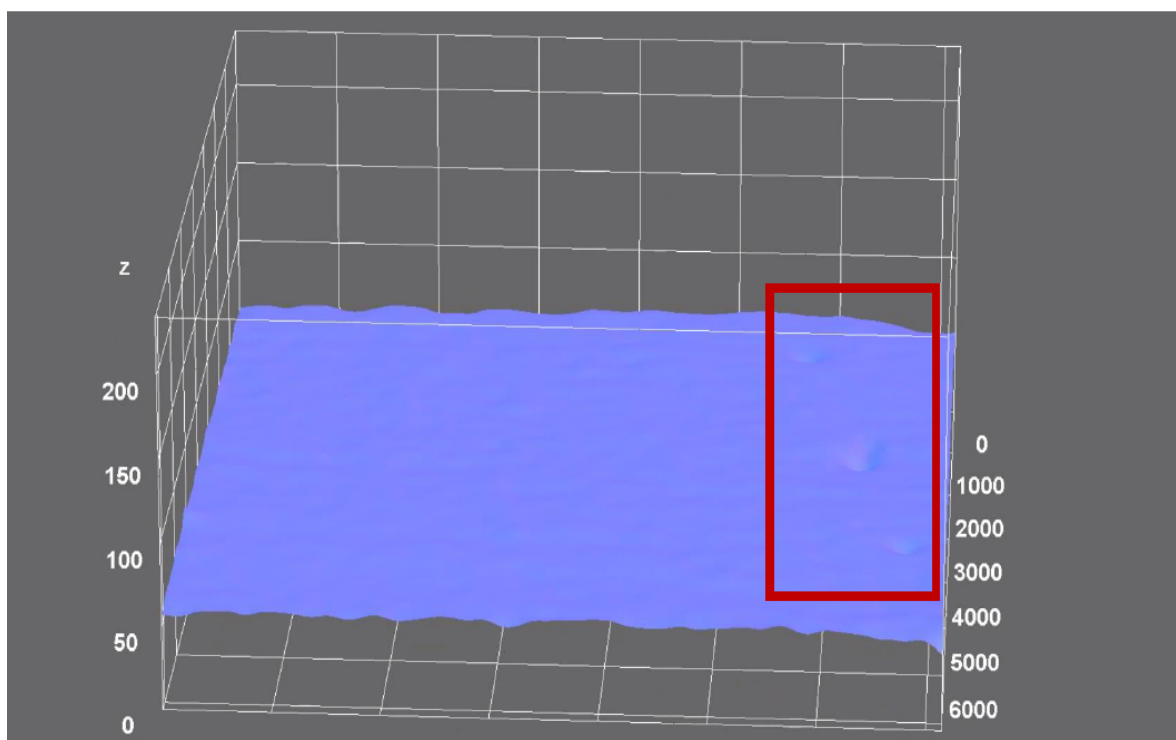
Obrázek 5.130: Ukázka postupného zvyšování výkonu na vzorku PANI\_8



Obrázek 5.131: Změny vzorku PANI\_8 ve vrstvě polyanilinu po testování prahu poškození (přiblížení 5x)



Obrázek 5.132: Změny vzorku PANI\_8 ve vrstvě polyanilinu po testování prahu poškození (přiblížení 20x)



Obrázek 5.133: 3D model polyanilinové vrstvy vzorku PANI\_8 po testování

## Kapitola 6

# Závěr

Jedním z důležitých bodů v zadání diplomové práce bylo vytvořit nové zautomatizované měřicí sestavy, které se využijí v dalším měření vzorků PANI. Dalším hlavním bodem bylo dlouhodobě studovat elektrické a optické vlastnosti polyanilinových vrstev, které se připravily na speciálních laboratorních sklíčkách. Tyto vlastnosti se pozorovaly z hlediska stárnutí PANI vrstvy v čase. Vyrobených 30 vzorků PANI se rozdělilo po deseti do tří skupin pro rozdílnou teplotní zátěž. Konkrétně pro pokojovou teplotu, zahřívání na 55 °C a chlazení až do -5 °C. Následně se naměřená data zpracovala grafickou i statistickou formou a vyhodnotily se vzniklé výsledky. Paralelně s dlouhodobým měřením se využily záložní vzorky PANI na testování prahového poškození ve výzkumném laserovém centru HiLASE, Dolní Břežany. Za přítomnosti zástupce vedoucího oddělení Ing. Jana Vandy, Ph.D. a vedoucího diplomové práce Ing. Jana Látala, Ph.D. se vytvořila optická trasa s navedeným laserovým svazkem. Se zvyšujícím se výkonem se zkoumaly změny PANI vrstvy.

Teoretická část diplomové práce se rozdělila do čtyř kapitol. První kapitola popisuje polymery – jejich rozdělení, vlastnosti, odolnost. Věnuje se také skupině polymerů, které vedou elektrický proud. Druhá kapitola je zaměřená na vodivý polymer polyanilin (PANI). Vysvětlily se jeho vlastnosti, formy, chemická příprava a typické morfologie. Předposlední kapitola se zabývá měřitelnými elektrickými a optickými vlastnostmi, které se zkoumají ve spojitosti s vrstvou polyanilinu. V poslední kapitole jsou uvedeny vědecké studie elektrických a optických vlastností PANI.

Praktická část je rozdělena do tří podkapitol. První se zabývá nově vytvořenými zautomatizovanými sestavami, které se zhotovily na základě požadavků vedoucího diplomové práce a parametrů vzorků PANI. V druhé podkapitole jsou uvedeny podstatné informace, které se vztahují k vytvořeným vzorkům PANI, následně se navazuje s dlouhodobým studiem elektrických a optických vlastností. Zkoumání vlastností PANI vrstvy bylo prováděno na měřicích zautomatizovaných pracovištích. K jednotlivému výzkumu se pojí grafické a statistické zpracování a vyhodnocení naměřených dat. Poslední podkapitola se zabývá testováním prahového poškození polyanilinové vrstvy, které se uskutečnilo ve výzkumném laserovém centru HiLASE.

V první podkapitole se popisuje vytvoření nových zautomatizovaných sestav. Motorová zařízení

se ovládají přes program LabVIEW. První sestava slouží k měření elektrického odporu a optické propustnosti světla. Po vložení vzorku do komory lze regulovat teplotu pomocí Peltierových článků, tudíž měření může opět probíhat za různorodých teplot v oblasti zahřívání i chlazení. Celá sestava se obklopila otevírací bednou z plexiskla, nad kterou je postaven důmyslný odvětrávací systém, tahající teplý vzduch ven. Pro měření odporu se zkonstruoval plastový rámeček pomocí 3D tisku, který pomocí odpružených měděných plíšků měří elektrický odpor v přesně daných bodech PANI vrstvy. Rámeček se lehce dotahuje pomocí ladících šroubů. Hlavní výhodou je možnost měřit všechny směry po vrstvě, snadná manipulace, přesně daná místa dotykových ploch a lehké dosednutí kontaktů na vzorek pomocí dotahovacích šroubů. Měření propustnosti se zachovalo ve stejné podobě. S rozdílem nového ovládacího programu LabVIEW pro ovládání nového typu horizontálního posuvu. Také došlo ke zvětšení šířky hliníkové komory pro snadnou manipulaci s posuvnými optickými vlákny, která jsou ve výzkumu optické propustnosti potřeba. Druhá sestava nahradila původní sestavu polarizačních vlastností odraženého světelného záření. Použil se nový typ posuvného zařízení a ovládacích prvků. Upravila se poloha snímacího detektoru tak, aby se neničil jeho přívodní kabel, se kterým byl při výzkumu velký problém. Hlavní změnu přinesl rámeček vytisknutý 3D tiskárnou, který slouží jako jednoduché uchycení vzorku v přesné vodorovné poloze. Na každé měření bude vzorek připraven vždy ve stejné poloze s jednoduchým vyměňováním.

První část podkapitoly výzkumu elektrických a optických vlastností PANI se zabývá měřením elektrického odporu v dlouhodobém časovém horizontu. Výzkum započal 7. 2. 2019 a skončil úplnou degradací materiálu. PANI\_1–10 se přestalo měřit 2. 6. 2020 (491 dní od výroby sady vzorků), PANI\_11–20 se ukončilo 21. 5. 2020 (486 dní) a vzorky PANI\_21–30 pokračovaly až do 30. 7. 2020 (547 dní). Degradace vrstvy polyanilinu nejrychleji proběhla pro skupinu PANI\_11–20, určenou pro zahřívání při 55 °C. Na druhé straně skupina PANI\_21–30 vyrobená pro chlazení vydržela o dva měsíce déle. Vzhledem k totožné výrobě vzorků se jedná o zajímavý poznatek, který mohl být způsoben změnami v PANI vrstvě při chladících procesech. Hlavním předpokladem celého zkoumání bylo neustálé zvyšování elektrického odporu odstupem času vlivem vnějších vlivů. Toto bylo prokázáno na všech vzorcích. Při porovnání vzorku ze skupiny pro pokojovou teplotu, zahřívání a chlazení se ukázalo, že teplotní změna má vliv při porovnání hodnot odporu za pokojové teploty – rozdílné hodnoty odporu v konkrétním časovém okamžiku mezi vzorky. Z grafického výstupu je vidět, že vzorky PANI\_11–20 nabývají nejvyšších hodnot, skupina PANI\_21–30 nejnižší a sada PANI\_1–10 se pohybuje mezi nimi. Při měření odporových vlastností tenkého filmu PANI naneseného na laboratorní sklíčko pro skupinu PANI\_11–20 se s ohledem na teplotní namáhání v dlouhodobém časovém úseku neukázali signifikantní vlivy poukazující na degradaci tohoto nanomateriálu. Z minulých let, kdy docházelo k teplotním zatížením na PANI bylo poukázáno, že tento vliv je zásadní. Avšak to bylo situováno pro teplotní namáhání, které dosahovalo 100 °C. Pro tuto práci se však používala teplota okolo 55 °C generována skrze Peltierovy články. Toto teplotní zatížení nemělo tak zásadní vliv na degradaci tenkého filmu PANI naneseného na laboratorní sklíčko. Vše koreluje s naměřenými a vyhodnocenými údaji, které se získaly po čas dlouhodobého sledo-



vání PANI vrstev. Ukazuje se, že pro teplotní namáhání PANI bude třeba hledat teplotu, při které dochází k zásadnímu vlivu na strukturu polyanilinové vrstvy a na změnu fyzikálních vlastností. U skupiny PANI\_21–30 se předpokládalo, že při postupném klesání teploty na  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  dojde ke zvýšení hodnot elektrického odporu. Z naměřených hodnot a grafického zpracování je vidět, že snižování teploty má negativní vliv na elektrický odpor. Statistické zpracování porovnává data při teplotě pokojové,  $10$ ,  $0$  a  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Z provedené analýzy celé časové řady se změna teploty jeví jako statisticky nevýznamná. Další provedené statistické vyhodnocení vlivu různých teplot na elektrický odpor v konkrétním časovém okamžiku také vyšlo jako statisticky nevýznamné. Na druhou stranu víme, že polyanilinové vrstvy jsou náchylné na změnu teploty, vlhkosti, tlaku a dalších faktorů. Z důvodu správného regresního proložení naměřených hodnot se provedla se statistická analýza různých typů regresního proložení. Závěrem se ověřila vhodnost exponenciální nebo polynomické regresní křivky. Avšak po ověřovacím měření, které proběhlo 3. 1. 2021 (706 dnů od data výroby vzorků PANI), se naměřily hodnoty v intervalu  $370$  až  $500\text{ M}\Omega$ . Po následném průzkumu a vyhodnocení se výsledky elektrického odporu v čase ještě více přibližují exponenciálnímu průběhu.

V druhé části se vyhodnocovala naměřená data propustnosti světla. Zjišťovala se zejména homogenita nanosené vrstvy polyanilinu. Výzkum probíhal za pokojové teploty, při zahřívání s konstantní teplotou  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  a při chlazení  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Výstupem měření bylo grafické znázornění procentuální propustnosti celé vrstvy ve třech řadách. V závislosti na postupujícím čase se propustnost světla zvyšovala. Na začátku 26. 2. 2019 vykazovaly vzorky PANI\_1–10 průměrně  $61,8\%$ , pro skupinu PANI\_11–20 se výsledná propustnost pohybovala okolo  $57,46\%$  a poslední sada PANI\_21–30 dosahovala průměrně  $54,76\%$ . Toto prudké snížení oproti ostatní skupinám bylo způsobeno špatným nastavením optických vláken při měření v bakalářské práci [1]. Pro další měření v této práci se konfigurace správně odladila a tento problém již nenastal. V konečném měření 21. 5. 2020 vzorky PANI\_1–10 zkoumané při pokojové teplotě dosáhly hodnot  $87,76\%$  v okamžiku 479 dní od jejich výroby. Pro skupinu PANI\_11–20 (486 dní) při  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  nabývala propustnost  $90,41\%$ . Sada PANI\_21–30 (477 dní) při  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  se pohybovala kolem  $79,41\%$ . Skupina určená pro zahřívání po dlouhodobém měření vykazuje nejhorší propustnost světla. Za to sada náležitě chlazení oproti ostatním skupinám se jednoznačně lišila v průběhu celého výzkumu. Ověřila se i nehomogenita PANI vrstvy, vykreslená data nejsou stejná ve všech místech. Procentuální propustnost nabývá různých hodnot, které jsou prokazatelné různými barvami v grafickém zobrazení. Vykreslily se krabicové grafy pro jednotlivé zástupce všech skupin. Ukazují procentuální propustnost vzorku v čase. Také potvrzují předpoklad zvyšující se propustnosti podle stáří polyanilinové vrstvy.

Poslední část popisuje výzkum odraženého výkonu v závislosti na polarizačním úhlu, který probíhal za pokojové teploty v jedné středové řadě vzorku. Celkově se zapsalo v souboru 14 hodnot – největší odražený výkon a k tomu polarizační úhel. Cílem bylo ověřit rozdílné hodnoty odraženého výkonu v různých místech vzorku, kvůli nehomogennímu rozložení PANI vrstvy. Z grafického zobrazení je vidět, že odražené výkony jednotlivých bodů linie nenabývají stejné hodnoty. Dalším předpokladem bylo potvrdit klesající průběh odraženého výkonu v časové závislosti. Na začátku

4. 2. 2020 (7 dní od data výroby) nabývala průměrná hodnota výkonu všech zkoumaných vzorků 67,98  $\mu\text{W}$ . Postupem času odražený výkon se snižuje. V koncovém měření 2. 6. 2020 se odražený výkon dostal průměrně na 26,55  $\mu\text{W}$  pro PANI\_1–6. Jedná se o 60,95 % pokles odraženého výkonu s odstupem 472 dní od jejich vzniku. Statistická analýza krabicovými grafy potvrdila tento klesající trend v průběhu času. Další ověření se provedlo v porovnáním různých vzorků v rámci konkrétního časového okamžiku. Provedla se statistická analýza sedmi vybraných měření a ověřilo se, že neexistuje statisticky významný rozdíl mezi středními hodnotami odražených výkonů různých vzorků PANI. Vybrané vzorky se při porovnání v konkrétním časovém okamžiku chovají podobně a tento průběh si zachovávají po dobu celého výzkumu.

V poslední podkapitole proběhl výzkum prahového poškození vzorků PANI v závislosti na nastaveném výkonu laserového paprsku. Testování probíhalo ve vědeckém výzkumném centru zaměřeném na laserovou techniku HiLASE. Vytvoření potřebné optické trasy a následné měření se odehrávalo v laboratoři v čistém bezprašném prostředí za jasně definovaných bezpečnostních podmínek. Při postupném zvyšování výkonu se objevily patrné změny na vrstvě PANI. Při použití laserového skenovacího mikroskopu se ověřil předpoklad – míra poškození vrstvy je závislá na zvyšování výkonu. Ze snímku přiblížení dvacetkrát se zjistilo, že nedošlo k ablaci. Při nastavených výkonech se neodpařil materiál PANI. Zahřátím materiálu se změnila jeho fáze, ale materiál se neodprášil a nevznikl tak kráter. Jeden z hlavních problémů byla nehomogenita nanesené vrstvy PANI a její různorodá tloušťka.

Za hlavní přínos práce lze označit nalezení dalších poznatků o chování polyanilinových vrstev z hlediska stárnutí v čase nebo při různých teplotních zátěžích. Dalším důležitým přínosem je dlouhodobý výzkum, který se prováděl od vyrobení vzorků až po jejich degradaci. Kompletní data v poznatcích o PANI vrstvách chyběla. Z pohledu výzkumu v laserovém centru HiLASE se otevírá nová možnost spolupráce s prahovým poškozením vrstvy PANI, kterou se můžou další výzkumy zabývat. Dalším pozitivem je opravení původní sestavy pro měření odporu a spektrální propustnosti světla, která se může paralelně využít pro výzkum s novými sestavami. Nově vytvořené sestavy jsou velmi důležitý posun v oblasti výzkumu. Nabízejí nové šetrnější a přesnější možnosti při výzkumu polyanilinových vrstev, které zrychlí a zkvalitní proces měření.

Skládování PANI vzorků je naprosto zásadní. Každá změna tlaku, teploty a vlhkosti ovlivňuje polyanilinovou vrstvu, probíhá dynamická degradace materiálu. Při dalším výzkumu by bylo vhodné zajistit stabilní podmínky v podobě funkčního klimatizovaného prostředí a vyhodnocovat výzkum i pomocí meteorologické stanice. Zajímavým srovnáním by byl rozhodně porovnávající výzkum stejného rázu z pohledu stárání materiálu, zda degradace proběhne rychleji. Vzhledem k větší stabilitě vzorků PANI\_21–30 by bylo zajímavé zkoumat dlouhodobě chování PANI vrstvy při chladících procesech a ověřit důkladně, zda vykazuje PANI materiál lepší výsledky oproti jiným teplotám. Co se týče zkoumání elektrického odporu, tak by mohlo být zajímavé zkoumat změny vzorků, které budou uchovány v jiných teplotních podmínkách, než je pokojová teplota a případně je porovnat se vzorky, které se při pokojové teplotě skladují. Rozhodně by to mělo jiný vliv na PANI vrstvu

než při chvilkovém vystavení jiné teploty. Dalším zajímavým faktorem může být dlouhodobé porovnání jiných konkrétně stanovených teplot. Ku příkladu zkoumat vzorek\_1 pouze při teplotě 0 °C a vzorek\_2 při teplotě -10 °C, jaké rozdíly v degradaci materiálu budou v závislosti na čase. Laboratorní prostředí je vybaveno přístrojem, který měří Hallův jev pomocí Van der Pauw metody. Jedná se o daleko přesnější metodu měření odporu, neboť na sklíčku vznikají přechodové děje. Další představa zlepšení způsobu měření elektrického odporu spočívá ve využití horizontálního posuvu, který by přesně přikládal vodivé kontakty na vrstvu PANI ve stejném místě a za stejného tlaku na vzorek, který je velmi důležitý z hlediska naměřených hodnot. Jako kontaktní body by byly vhodné měřicí jehly s odpruženými hroty se zlaceným koncem. V případě spektrální propustnosti využít jednu ze sestav a paralelně měřit s odporem, aby se nemusela neustále ladit a testovat použitá optická vlákna. Zásadní vylepšení snímacího aparátu by přineslo nahrazení starého programu Safibra DAS 2.0, který ukládá naměřená data propustnosti. Vhodná by mohla být implementace sběru dat přímo do programu v LabVIEW a usnadnit si práci z časového hlediska a manipulace. Zajímavým přínosem by mohlo být i porovnání různých vlnových délek ze spektra, který zdroj nabízí. Při dalším výzkumu odrazivosti by se mohlo vytvořit polohovatelné zařízení v podobě vertikálního posuvu, který by se zakomponoval do ovládacího programu LabVIEW. Umožnilo by to nastavovat výšku a měřit polarizační vlastnosti odraženého výkonu ve více řadách. Další zajímavý potenciál může mít výzkum odraženého výkonu při různých teplotních změnách jako se používal při měření elektrického odporu. U případného dalšího výzkumu prahového poškození PANI vrstvy je potřeba vyrobit homogenní polyanilinové vzorky, které mají stejnou tloušťku po celém obsahu vrstvy. Tento faktor značně ovlivňuje měření tohoto typu.

# Bibliografie

- [1] VÍCH, Radim. Studium optických a elektrických vlastností PANI vrstev [online]. Ostrava, 2019 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/136359>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 3. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN ISBN 80-7080-617-6.
- [3] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery [online]. Code Creator, 2016 [cit. 2021-04-11]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [4] TOKARSKÝ, Jonáš, Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Pavlína PEIKERTOVÁ, Josef SVATUŠKA, Vítězslav STÝSKALA, Vlastimil MATĚJKA, Vladimír VAŠINEK a Pavla ČAPKOVÁ. Monitoring conductivity and optical homogeneity during the growth of polyaniline thin films. Thin Solid Films. 2013, 537, s. 58-64. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.048. ISSN 0040-6090.
- [5] STEJSKAL, Jaroslav, Jan PROKEŠ a Mária OMASTOVÁ. POLYANILIN A POLY-PYRROL – DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ. Chemické listy [online]. 2001, 484–492 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [6] GEDELA, V.R., SRIKANTH, V.V.S.S. Polyaniline nanostructures expedient as working electrode materials in supercapacitors. Appl. Phys. A 115, 189–197 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7920-z>
- [7] STEJSKAL, Jaroslav, Irina SAPURINA a Miroslava TRCHOVÁ. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation [online]. 2010, 1420-1481 [cit. 2021-04-12]. ISSN 0079-6700. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006>
- [8] TAIMOOR, T.H. a A.R. BOCCACCINI. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: a review [online]. 2014, 9068-9086 [cit. 2021-04-12]. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.07.020>

- [9] MAHAJAN, A. a M. SHIRSAT. Synthesis and Characterization of Thin Films of Conducting Polymers for Gas Sensing Applications: Synthesis of Polyaniline (PANI) [online]. 2014 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Synthesis-and-Characterization-of-Thin-Films-of-for-Mahajan-Shirsat/deb0973975ed85eba34c1c02d76a0155bcce4aeb#related-papers>
- [10] ALESARY, H. F., Hani K. ISMAIL, A. F. A. KHUDHAIR a M. Q. MOHAMMED. Effects of Dopant Ions on the Properties of Polyaniline Conducting Polymer. *Oriental journal of chemistry* [online]. 2018, 34, 2525-2533 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0970-020X. Dostupné z: doi: 10.13005/ojc/340539
- [11] YOKOZEKI, Tomohiro, Teruya Goto GOTO, Tatsuhiko TAKAHASHI, et al. Development and characterization of CFRP using a polyaniline-based conductive thermoset matrix. *Composites Science and Technology* [online]. 2015, 117, 277-281 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0266-3538. Dostupné z: doi: 10.1016/j.compscitech.2015.06.016
- [12] WANG, Jin, Zongchao WU, Kunhong HU, Xiangying CHEN a Huabing YIN. High conductivity graphene-like MoS<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, 619, 38-43 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.008
- [13] ZHAO, Xin, Peng LI, Baolin GUO a Peter X. MA. Antibacterial and conductive injectable hydrogels based on quaternized chitosan-graft-polyaniline/oxidized dextran for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* [online]. 2015, 26, 236-248 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1742-7061. Dostupné z: doi: 10.1016/j.actbio.2015.08.006
- [14] KAILASA, Saraswathi, B. GEETA, N. JAYARAMBABU, R. Kiran Kumar REDDY, Shubham SHARMA a K. Venkateswara RAO. Conductive Polyaniline Nanosheets (CPANINS) for a non-enzymatic glucose sensor. *Materials Letters* [online]. 2019, 245, 118-121 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.103
- [15] AHAMMAD, A.J.S., A. AL MAMUN, T. AKTER, M. A. MAMUN, S. FARAEZI a F. Z. MONIRA. Enzyme-free impedimetric glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline composite film. *Journal of Solid State Electrochemistry* [online]. 2016, 20, 1933–1939 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1433-0768. Dostupné z: doi: 10.1007/s10008-016-3199-2
- [16] XU, Mengli, Yonghai SONG, Yihan YE, Coucong GONG, Yuan SHEN, Linyu WANG a Li WANG. A novel flexible electrochemical glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline arrays/carbon cloth electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, 252, 1187-1193 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi: 10.1016/j.snb.2017.07.147

- [17] LAI, Jiahui, Yingchun YI, Ping ZHU, Jing SHEN, Kesen WU, Lili ZHANG a Jian LIU. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2016, 782, 138-153 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1572-6657. Dostupné z: doi: 10.1016/j.jelechem.2016.10.033
- [18] TOKARSKÝ, Jonáš, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Lucie NEUWIRTHOVÁ, Lenka KULHÁNKOVÁ, Vítězslav STÝSKALA, Vlastimil MATĚJKA a Pavla ČAPKOVÁ. Texture and electrical conductivity of pellets pressed from pani and pani/montmorillonite intercalate. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* [online]. 2013, 10(3), 371-377 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1214-9705. Dostupné z: doi: 10.13168/AGG.2013.0036
- [19] KULHÁNKOVÁ, Lenka, Jonáš TOKARSKÝ, Petra VILÍMOVÁ, Pavlína PEIKERTOVÁ a Oldřich MOTYKA. Polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin layers deposited on different substrates. *Chemical Papers*. 2017, 71(2), 317-327. ISSN 1336-9075. Dostupné z: doi: 10.1007/s11696-016-0077-4
- [20] TOKARSKÝ, Jonáš, Lenka KULHÁNKOVÁ, Lucie NEUWIRTHOVÁ, Kateřina Mamulová KUTLÁKOVÁ, Silvie VALLOVÁ, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Highly anisotropic conductivity of tablets pressed from polyaniline-montmorillonite nanocomposite. *Materials Research Bulletin* [online]. 2016, 75, 139-143 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0025-5408. Dostupné z: doi: 10.1016/j.materresbull.2015.11.041
- [21] TOKARSKÝ, Jonáš, Pavlína PEIKERTOVÁ, Lenka KULHÁNKOVÁ, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Lucie NEUWIRTHOVÁ, Vlastimil MATĚJKA, Vítězslav STÝSKALA a Pavla ČAPKOVÁ. Functional nanostructures of montmorillonite with conducting polyaniline. *Clay Minerals* [online]. 2015, 50, 341-351 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0009-8558. Dostupné z: doi: 10.1180/claymin.2015.050.3.07
- [22] BOUARISSA, A., A. GUEDDIM, N. BOUARISSA a S. DJELLALI. Polyaniline-metal oxide-nano-composite as a nano-electronics, opto-electronics, heat resistance and anticorrosive material. *Polymer Bulletin* [online]. 2018, 75, 3023-3033 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1007/s00289-017-2189-6
- [23] TANGUY, Nicolas R., Michael THOMPSON a Ning YAN. A Review on Advances in Application of Polyaniline for Ammonia Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2018, 257, 1044-1064 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.snb.2017.11.008
- [24] JEON, In-Yup a ong-Beom BAEK. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. *Materials* 3 [online]. 2010, 689-798 [cit. 2021-04-19]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi: 10.3390/ma3063654

- [25] ŠEDĚNKOVÁ, I., J. PROKEŠ, M. TRCHOVÁ a J. STEJSKAL. Conformational transition in polyaniline films – Spectroscopic and conductivity studies of ageing. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2008, 93, 428-435 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2007.11.015
- [26] TRCHOVÁ, M., I. ŠEDĚNKOVÁ, E. TOBOLKOVÁ a J. STEJSKAL. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2004, 86, 179-185 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2004.04.011
- [27] SHUMAILA, G. B. V. S. LAKSHMI, M. ALAM, A. M. SIDDIQUI, M. ZULFEQUAR a M. HUSAIN. Influence of Aging on Electrical, Optical and Morphological Properties of Polyaniline. *Science of Advanced Materials* [online]. 2012, 4, 227-231 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1166/sam.2012.1277
- [28] CASERI, W. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2000, 21, 705–722 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1002/1521-3927(20000701)21:11<705::AID-MARC705>3.0.CO;2-3
- [29] SHARMA, D., B. S. KAITH a J. RAJPUT. Single Step In Situ Synthesis and Optical Properties of Polyaniline/ZnO Nanocomposites. *The Scientific World Journal* [online]. 2014, 2356-6140 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1155/2014/904513
- [30] ALVI, F., M. K. RAM, H. GOMEZ, R. K. JOSHI a A. KUMAR. Evaluating the chemio-physio properties of novel zinc oxide–polyaniline nanocomposite polymer films. *Polymer Journal* [online]. 2010, 42, 935–940 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1038/pj.2010.89
- [31] FARAG, A. A. M., A. ASHERY a M. Abdel RAFEA. Optical dispersion and electronic transition characterizations of spin coated polyaniline thin films. *Synthetic Metals* [online]. 2010, 160, 156-161 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.synthmet.2009.10.024
- [32] PONNUSWAMY, V., S. ASHOKANA, P. JAYAMURUGAN, D. KARTHIKEYANIA a Y.V. SUBA RAO. Optical, thermal and morphological properties of PANI/P2O5 composites. *Optik* [online]. 2014, 126, 19-23 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1016/j.ijleo.2014.06.173
- [33] JIN, Zhe, Yongxuan SU a Yixiang DUAN. An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2000, 71, 118-122 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi: 10.1016/S0925-4005(00)00597-9
- [34] LOPEZ ALDABA, A., Á. GONZÁLEZ-VILA, M. DEBLIQUY, M. LOPEZ-AMO, C. CAU-CHETEUR a D. LAHEM. Polyaniline-coated tilted fiber Bragg gratings for pH sensing. *Sensors*

and Actuators B: Chemical [online]. 2018, 254, 1087-1093 [cit. 2021-04-19]. ISSN 0925-4005. Dostupné z: doi: 10.1016/j.snb.2017.07.167

- [35] VILÍMOVÁ, Petra. Využití metod SPM pro studium polymerních nanokompozitů s vrstevnatými materiály [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/127414>. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [36] PLAČEK, Tomáš. Vyhodnocení elektrických vodivostí pelet PANI a PANI/FYLOSILIKÁT [online]. Ostrava, 2015 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/109098>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [37] PALIČKA, Daniel. Měření optických vlastností polyanilových vzorků [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/128691>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [38] ČAMBORA, Štefan. Studium vlastností PANI vrstev [online]. Ostrava, 2016 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/115798>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [39] UXÁ, Štěpán, Jan VANDA, Mihai-George MURESAN a Václav ŠKODA. 1030-nm nanosecond LIDT of dielectric coatings on yttrium aluminium garnet. SPIE [online]. 2020, 11514 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: doi: 10.1117/12.2571845
- [40] MUSILOVÁ, Lucie. Povrchové modifikace polyanilinových filmů [online]. Zlín, 2016 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/38971>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [41] DOPITA, Václav. Měření vlastností nanokompozitů [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/128689>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [42] VILÍMOVÁ, Petra. Příprava polyanilinových vrstev na skle a jejich charakterizace pomocí mikroskopie atomárních sil [online]. Ostrava, 2014 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/105178>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [43] HOUSKA, Pavel. Polymery s vlastní vodivostí [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11025/2702>. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [44] HAMÁČEK, Richard. Optimalizace technologických parametrů vstřikování plastového dílce [online]. Brno, 2011 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=41080](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=41080). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.



- [45] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. Vesmír [online]. 2001 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-1/vodive-polymery.html>
- [46] ŠIŠKA, Petr. Nekomunikační Aplikace Optických Vlákén [online]. Ostrava [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/47280187-Nekomunikacni-aplikace-optickych-vlaken.html>. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [47] LENFELD, Petr. Technologie II [online]. 2009 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta\\_tkp/sekce\\_plasty/01.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm)
- [48] Optické vlastnosti materiálů a výrobků [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://tp.zcu.cz/cz/laboratore/opticke-vlastnosti/opticke-vlastnosti>. Západočeská univerzita v Plzni.
- [49] JEDLIČKOVÁ, Dagmar, Věra JEDLIČKOVÁ a Miroslav HALTMAR. Základy elektrotechniky. ELUC [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/413>
- [50] MAŠLÁŇOVÁ, Helena. ELUC: Speciální kapitoly - Optické analytické metody [online]. Olomouc [cit. 2021-04-18]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2524>. Střední škola zdravotnická.
- [51] DAVIDOVÁ, Markéta. Dlouhodobé sledování elektrické vodivosti čistého polyanilinu a nanokompozitu polyanilin/montmorillonit [online]. Ostrava, 2019 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/136577>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [52] DIVINSKÁ, Ivana. Studium vlastností a aplikací vodivých polymerů v polymerních a medicínských materiálech [online]. Pardubice, 2017 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10195/69067>. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [53] ERHART, Jiří. FYZIKA: Měříme rezistivity kovových drátů a závislost odporu vodiče na jeho délce a průřezu [online]. Liberec [cit. 2021-04-18]. Dostupné z: [http://mfi.upol.cz/files/24/2401/mfi\\_2401\\_026\\_034.pdf](http://mfi.upol.cz/files/24/2401/mfi_2401_026_034.pdf). Univerzita Palackého v Olomouci, Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická TU.
- [54] BEŠTA, M. Základy elektrotechniky [online]. 2013 [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <http://www.mbest.cz/wp-content/uploads/2013/10/T2.3-Elektrick%C3%BD-odpor.pdf>
- [55] SVOBODA, Rostislav. Vyznejte se ve vlastnostech plastů a jejich dělení [online]. 2016 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <https://factoryautomation.cz/vyznejte-se-ve-vlastnostech-plastu-a-jejich-deleni/>

- [56] Prusament PETG. Prusament [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://prusament.com/cs/materials/prusament-petg/>
- [57] PET, PET-G, PET-G/CF. MATERIALPRO 3D [online]. [cit. 2021-04-12]. Dostupné z: <https://www.materialpro3d.cz/materialovy-slovník/pet-g/>

## **Příloha A**

### **Použité komponenty při měření**



Obrázek A.1: Použitý spektrální analyzátor

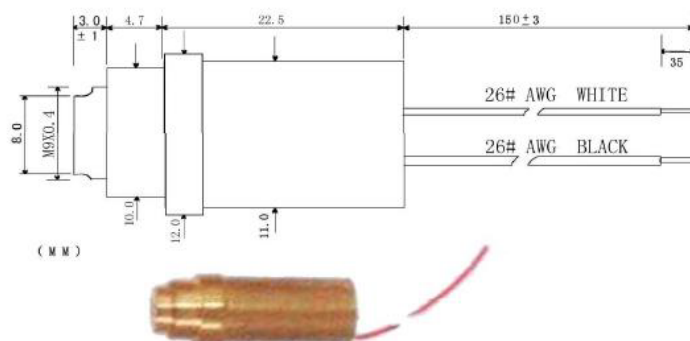


Obrázek A.2: Ukázka širokopásmového zdroje bílého světla



Obrázek A.3: Měřič výkonu PM100USB

**ITEM:ML-SHW-650-05-D (7-04)**  
**PRODUCT NAME: 650 LASER MODULE**

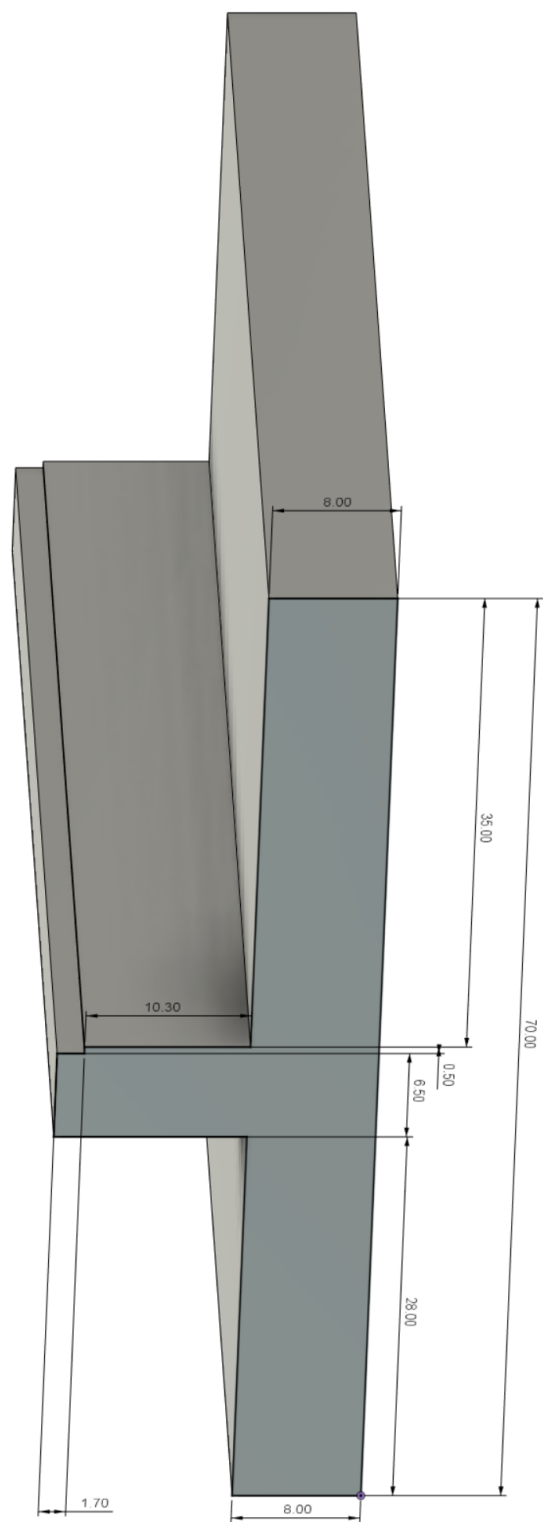


PARAMETER	MIN	TYPICAL	MAX	UNIT
Optical power	2	3	4	mW
Operating voltage	—	3.0	—	V
Operating current	---	25	35	mA
Wave length emission	---	650	---	nm
Operating temp range	-10	---	40	<sup>0</sup> C
Storage temp range	-20	--	60	<sup>0</sup> C
Maximum spot diameter at 6 meter	---	6X10	13X15	mm
Life time	3000		---	HR

Obrázek A.4: Parametry laserové diody

## **Příloha B**

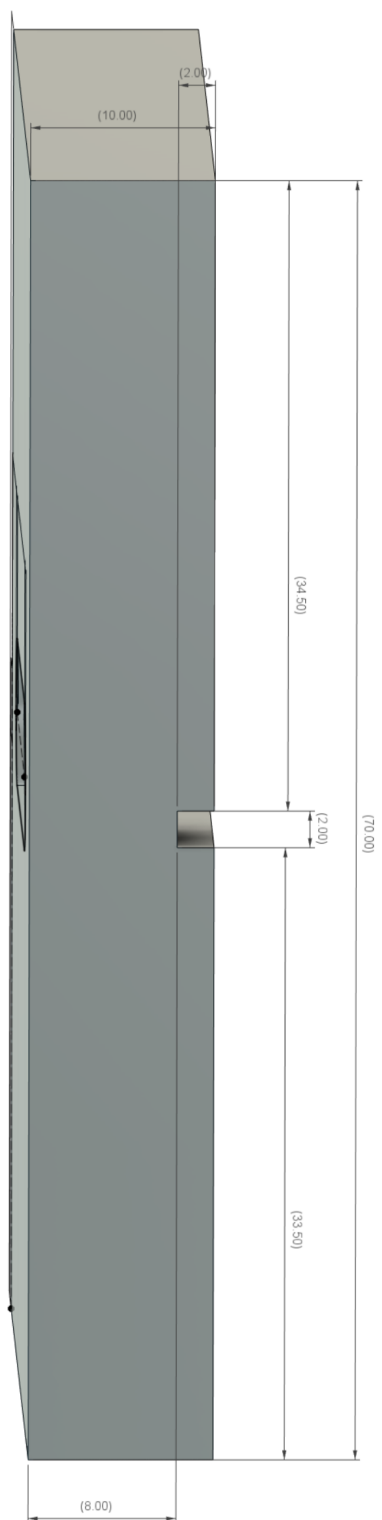
### **Detailní rozměry částí hliníkové komory**



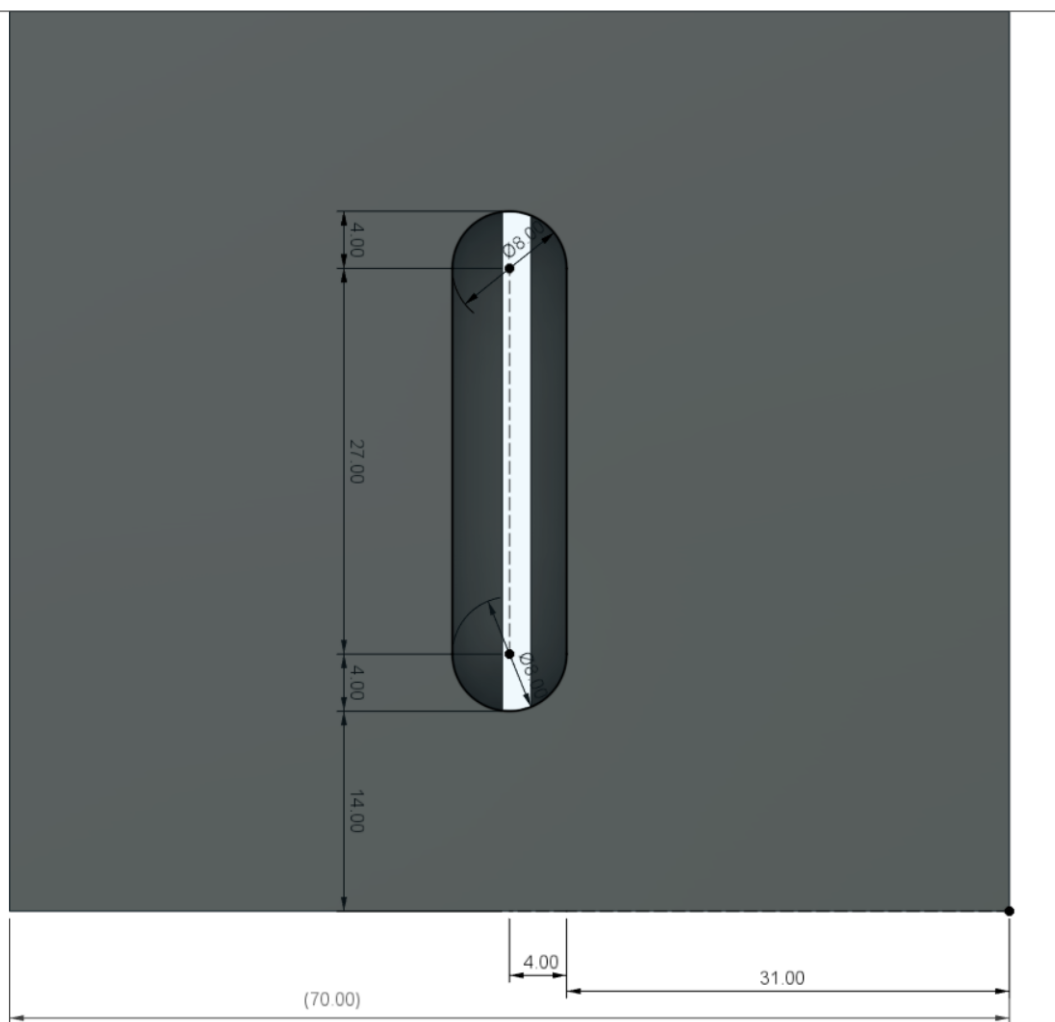
Obrázek B.1: Rozměry boční části komory







Obrázek B.3: Rozměry vrchní části komory - boční pohled



Obrázek B.4: Rozměry vrchní části komory - spodní pohled